

**Synthesen und Eigenschaften von
Thiatriquinanen und schwefelverbrückten
Metallocenophanen**

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

(Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Andreas Adam
aus Frankfurt am Main

Berichterstatter:

Prof. Dr. K. Hafner

Mitberichterstatter:

Prof. Dr. H.J. Lindner

Tag der Einreichung:

13.09.2000

Tag der mündlichen Prüfung:

13.11.2000

Darmstadt 2000

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Hafner am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Darmstadt in der Zeit von Juli 1993 bis 1998 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Klaus Hafner danke ich für die stete Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

A.A.

Inhaltsverzeichnis

A. Theoretischer Teil

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Synthesekonzepte zur Darstellung des Cyclobuta[1,2:3,4]- dicyclopentens (11)	9
2.1	Darstellung und Eigenschaften von Thiatriquinanen	15
2.2	Darstellung und Eigenschaften von Thiatriquinan-S-oxiden und -S-dioxiden	22
2.3	Versuche zur thermischen und photochemischen Extrusion von Schwefelmonoxid und -dioxid bei Thiatriquinan-S- oxiden und -S-dioxiden	33
2.4	Versuche zur Darstellung des 1,3,4,6-Tetra- <i>tert</i> -butyl-cyclo- buta[1,2:3,4]dicyclopentens (18) durch Schwefeldioxid- Eliminierung aus 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-3a,4a-dihydro- dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (60)	43
2.5	Versuche zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexen des Thiatriquinansystems	48
2.5.1	Versuche zur Überführung des 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl- 7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (16) in Übergangsmetallkomplexe	49
2.5.2	Versuche zur Überführung des 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl- 7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (37) in Übergangsmetallkomplexe	52
3	Versuche zur Darstellung des 1,3,6,8-Tetra- <i>tert</i> -butyl-as-indacens (19)	70
4	Synthese schwefelverbrückter Metallocenophane	73
4.1	Synthese von Thia[1]metallocenophanen	74
4.2	Eigenschaften des Thia[1]ferrocenophans 128	86
4.3	Versuche zur Synthese dithioverbrückter Metallocenophane	98
5	Zusammenfassung	104

B. Experimenteller Teil

Vorbemerkungen	107
1. Darstellung des Bis(2,4-di- <i>tert</i> -butylcyclopentadienyl)sulfids (15) durch Umsetzung des Lithium-1,3-di- <i>tert</i> -butylcyclopentadienids (47) mit Schwefeldichlorid	109
2. Darstellung des Bis(2,4-di- <i>tert</i> -butylcyclopentadienyl)sulfids (15) durch Umsetzung des Lithium-1,3-di- <i>tert</i> -butylcyclopentadienids (47) mit Bis(phenylsulfonyl)sulfid (48)	109
3. Darstellung des <i>trans</i> -1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (16)	110
4. Darstellung des 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-1,7-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (53)	111
5. Darstellung des 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-dicyclopenta[b,d]thiophens (17)	115
6. Versuche zur Protonierung des 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-dicyclopenta[b,d]thiophens (17)	116
a) mit Perchlorsäure	116
b) mit Trifluoressigsäure	117
7. Versuche zur S-Alkylierung des 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-dicyclopenta[b,d]thiophens (17)	117
a) mit Methyljodid	117
b) mit Methyltriflat	117
c) mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat	117
8. Versuche zur Oxidation des <i>trans</i> -1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (16) mit Persäuren	118

	a) mit Peressigsäure	118
	b) mit <i>m</i> -Chlorperbenzoesäure	119
9.	Darstellung des <i>trans</i> -1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4-oxids (36)	119
10.	Versuch zur Darstellung des 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-1,7-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4-oxids (59)	121
11.	Darstellung des <i>trans</i> -1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (37)	121
12.	Säurekatalysierte Tautomerisierung des <i>trans</i> -1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (37)	123
13.	Versuch zur Darstellung des 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-1,7-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (63)	131
14.	Charakterisierung der Zerfallsprodukte des 1,3,4,6-Tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5,6-diepoxy-2,3,4,5-tetrahydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (64)	132
15.	Versuch zur Darstellung des 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-2,3,5,6-diepoxy-1,2,6,7-tetrahydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (67)	135
16.	Darstellung des 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (40)	135
17.	Versuche zur Schwefeldioxid-Extrusion aus 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (40)	136
	a) Thermisch	136
	b) Photochemisch	137

18.	Versuche zur Schwefeldioxid-Extrusion aus 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (37)	137
	a) Thermisch	137
	b) Photochemisch	137
19.	Versuche zur Schwefeldioxid-Extrusion aus 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (60)	138
	a) Thermisch	138
	b) Photochemisch	138
20.	Versuche zur Schwefelmonoxid-Extrusion aus 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4-oxid (36)	139
	a) Thermisch in Lösung	139
	b) Thermisch in Substanz	139
	c) Photochemisch	139
21.	Versuch zur Halogenierung des 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (60)	139
22.	Umsetzung des 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (60) mit Ethylmagnesiumbromid	140
23.	Umsetzung des 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (60) mit <i>n</i> -Butyllithium und Lithiumaluminiumhydrid	141
24.	Versuch zur Darstellung des Bis-eisenkomplexes 94	143
25.	Versuch zur Darstellung des Bis-tricarbonylmangankomplexes 99	143
26.	Darstellung des Lithium(1,3,5,7-tetra- <i>tert</i> -butyl-7aH-cyclopentadienid)-cyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (100)	144

27.	Darstellung des Dilithium(1,3,5,7-tetra- <i>tert</i> -butyl-dicyclopentadienid)[b,d]thiophen-4,4-dioxids (93)	145
28.	Darstellung des Bis-ferrocenophans 104	146
29.	Versuch zur Darstellung des 1,2,3,3a,7b- η^5 (1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-7aH-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid)- η^5 (cyclopentadienyl)-eisens (105)	150
30.	Umsetzung des Dilithium(1,3,5,7-tetra- <i>tert</i> -butyl-dicyclopentadienid)[b,d]thiophen-4,4-dioxids (93) mit Eisen(II)chlorid-Tetrahydrofuranat und Lithiumcyclopentadienid	151
31.	Umsetzung des Lithium(1,3,5,7-tetra- <i>tert</i> -butyl-7aH-cyclopentadienid)-cyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (100) mit Eisen(II)chlorid	152
32.	Umsetzung des Dilithium(1,3,5,7-tetra- <i>tert</i> -butyl-dicyclopentadienid)[b,d]thiophen-4,4-dioxids (93) mit Cyclopentadienyltitantrichlorid (110)	153
33.	Umsetzung des Dilithium(1,3,5,7-tetra- <i>tert</i> -butyl-dicyclopentadienid)[b,d]thiophen-4,4-dioxids (93) mit Pentacarbonylbrommangan	154
34.	Umsetzung des Lithium(1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-7aH-cyclopentadienid)-cyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (100) mit Pentacarbonylbrommangan	155
35.	Umsetzung des 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (37) mit Eisencarbonylen	161

36.	Umsetzung des Dilithium(1,3,5,7-tetra- <i>tert</i> -butyl-dicyclopentadienid)[b,d]thiophen-4,4-dioxids (93) mit Eisencarbonylen	162
37.	Umsetzung des 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (37) mit Dicobaltoctacarbonyl	162
38.	Versuch zur Darstellung des 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-dicyclopenta[b,f]thiepin-4,4-dioxids (124)	162
39.	Umsetzung des 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-dicyclopenta[b,f]thiepin-4-oxids (125) mit Dimethyldioxiran	163
40.	Darstellung des <i>rac</i> -2,2',4,4'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-thia[1]ferrocenophans (128)	163
41.	Versuch zur Darstellung des Thia[1]zirconocenophandichlorids 131	172
42.	Versuch zur Darstellung des Thia[1]titanocenophandichlorids 132	172
43.	Versuch zur Darstellung des schwefelverbrückten Bis(titanocendichlorids) 133	173
44.	Versuch zur Darstellung des Bis(2- <i>tert</i> -butyl-3-trimethylsilylcyclopentadienyl)sulfids (137)	173
45.	Versuch zur Darstellung des Bis(2,4-di- <i>tert</i> -butyl-5-trimethylsilylcyclopentadien)sulfids (143)	174
46.	Versuch zur Darstellung des Stanna-thia-tetrahydro-s-indacens 147	175

47.	Umsetzung des Bis(2,4-di- <i>tert</i> -butylcyclopentadienyl)sulfids (15) mit Dimethyldioxiran	175
48.	Versuch zur Darstellung des Thia[1]ferrocenophandioxids 148	176
49.	Versuch zur Darstellung des Thia[1]zirconocenophandioxids 149	177
50.	Darstellung des <i>rac</i> -2,2',4,4'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-thia[1]ferrocenophanoxids (150)	177
51.	Darstellung des <i>rac</i> -2,2',4,4'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-thia[1]ferrocenophandioxids (148)	179
52.	Versuch zur Protonierung des <i>rac</i> -2,2',4,4'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-thia[1]-ferrocenophans (128)	180
53.	Versuch zur Protonierung des <i>rac</i> -2,2',4,4'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-thia[1]-ferrocenophanoxids (150)	181
54.	Versuch zur Protonierung des <i>rac</i> -2,2',4,4'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-thia[1]-ferrocenophandioxids (148)	181
55.	Versuch zur S-Alkylierung des <i>rac</i> -2,2',4,4'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-thia[1]ferrocenophans (128)	182
56.	Versuche zur Ringöffnungspolymerisation des <i>rac</i> -2,2',4,4'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-thia[1]ferrocenophans (128)	182
57.	DSC-Messung des <i>rac</i> -2,2',4,4'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-thia[1]ferrocenophans (128)	183

58.	Versuch zur Ringöffnungspolymerisation des <i>rac</i> -2,2',4,4'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-thia[1]ferrocenophanoxids (150)	184
59.	Versuche zur Ringöffnungspolymerisation des <i>rac</i> -2,2',4,4'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-thia[1]ferrocenophandioxids (148)	184
60.	Darstellung des 1,3,5,7-Tetra- <i>tert</i> -butyl-3a,7a-dihydro-dicyclopenta[b,e]1,4-dithiins (159)	185
61.	Darstellung des Bis(2,4-di- <i>tert</i> -butyl-1,3-cyclopentadien-1-yl)-disulfids (160)	186
62.	Versuch zur Darstellung der zwei- bzw. dreifach-disulfid-verbrückten Di- <i>tert</i> -butylcyclopentadiene 167 und 168	187
63.	Versuch zur Darstellung des Dithio[2]ferrocenophans 169	188
64.	Versuch zur Komplexierung des Bis(2,4-di- <i>tert</i> -butyl-5-trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien-1-yl)disulfids (170) mit Eisen(II)chlorid	189
65.	Versuch zur Komplexierung des Bis(2,4-di- <i>tert</i> -butyl-5-trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien-1-yl)disulfids (170) mit Zirconiumtetrachlorid	189
	Literaturverzeichnis	190

A. Theoretischer Teil

Anmerkungen:

Die im Text hochgestellten Zahlen verweisen auf Literaturzitate. Vor den linken Seitenrand gesetzte Zahlen beziehen sich auf die im experimentellen Teil beschriebenen Versuche. Im Text fett gedruckte Zahlen bezeichnen die zugehörigen Strukturformeln und werden auch anstelle der Verbindungsnamen verwendet.

In den Formelbildern und zum Teil im Text werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

n-Bu	= <i>n</i> -Butyl
t-Bu	= <i>tert</i> -Butyl
Cp	= Cyclopentadienyl
DMD	= Dimethyldioxiran
DME	= Dimethoxyethan
Ether	= Diethylether
FVP	= Flashvakuumpyrolyse
L	= Ligand
M	= Metall
Me	= Methyl
NBS	= N-Bromsuccinimid
NCS	= N-Chlorsuccinimid
Oxone	= 2 KHSO ₅ · KHSO ₄ · K ₂ SO ₄
Ph	= Phenyl
ROP	= Ringöffnungspolymerisation
SCE	= Saturated Calomel Elektrode
THF	= Tetrahydrofuran
TMEDA	= N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diaminoethan

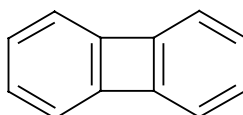
1 Einleitung und Problemstellung

Seit der Entdeckung des Benzols¹⁾ (1825) und seiner Strukturaufklärung 1865 war die sogenannte Aromatenchemie²⁾ als Teilgebiet der organischen Chemie Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen und hat bis heute nicht an Aktualität verloren³⁾. Ein Ziel dieser Forschungsaktivitäten ist die Entwicklung geeigneter Modelle, die eine Klassifizierung organischer Moleküle und damit eine Voraussage ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften ermöglichen⁴⁾. Die dabei entwickelten Modellvorstellungen forderten zu Synthesen zahlreicher cyclisch-konjugierter Verbindungen heraus, um die Grenzen ihrer Anwendbarkeit überprüfen zu können.

Ein bedeutender Fortschritt für das Verständnis der Aromatenchemie wurde durch die Molekülorbitaltheorie von Hückel^{5,6)} (HMO-Theorie) erzielt. Die nach ihm benannte Regel für konjugierte, planare, monocyclische π -Elektronensysteme besagt, daß entsprechende Verbindungen mit $[4n+2]$ π -Elektronen durch Elektronendelokalisierung stabilisiert werden und somit aromatischen Charakter besitzen.

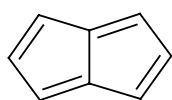
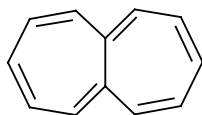
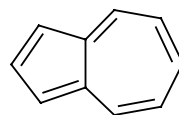
Im Gegensatz dazu zeigten Dewar⁷⁾ und Breslow⁸⁾, daß planare, monocyclische Systeme mit $[4n]$ π -Elektronen eine Destabilisierung durch Elektronendelokalisierung erfahren und somit als antiaromatische Systeme zu bezeichnen sind.

Die Voraussagen nach der Hückel-Regel konnten sowohl bei den Annulenen⁹⁾ als auch bei monocyclischen Ionen¹⁰⁾ experimentell bestätigt werden. Eine Anwendung des Hückel-Modells auf Bi- und Polycyclen¹¹⁾ ist dagegen nur bedingt möglich. So zeigt z. B. das 12π -Elektronensystem des Biphenylens (**1**) nicht die zu erwartenden antiaromatischen Eigenschaften.

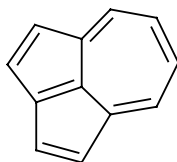
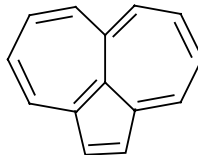


1

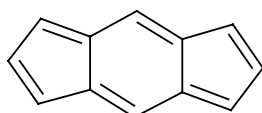
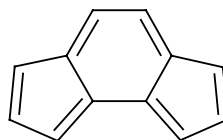
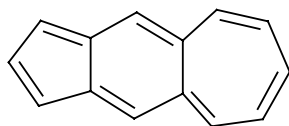
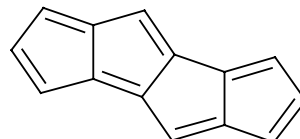
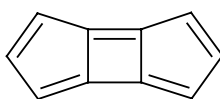
Dagegen besitzen die nicht-benzoiden bicyclischen Systeme des Pentalens (**2**)¹²⁾, Heptalens (**3**)¹³⁾ und des Azulens (**4**)¹⁴⁾ die nach dem HMO-Näherungsverfahren zu erwartenden aromatischen bzw. antiaromatischen Eigenschaften.

**2****3****4**

Bei Polycyclen unterscheidet man zwischen peri- und kata-anellierten π -Elektronensystemen. Unter peri-anellierten, polycyclischen Systemen versteht man konjugierte Verbindungen, bei denen nicht alle sp^2 -Zentren auf dem Molekülperimeter liegen. Beispiele für nicht-benzoide peri-anellierte Tricyclen sind das Cyclopent[cd]azulen (**5**)¹⁵⁾ und das Aceheptylen (**6**)¹⁶⁾. Diese sind als Kombination gekreuzt konjugierter π -Elektronensysteme aufzufassen. Ihre chemischen Eigenschaften entsprechen denen der bicyclischen Systeme des Pentalens (**2**), Heptalens (**3**) und Azulens (**4**).

**5****6**

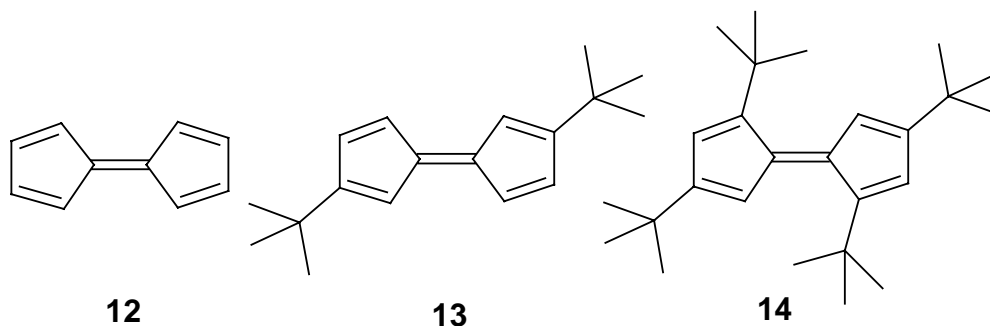
Dagegen sollten kata-anellierte Polycyclen, bei denen alle sp^2 -Zentren auf dem Molekülperimeter liegen, formal als durch zentrale σ -Bindungen gestörte Annulene⁷⁾ aufzufassen sein. Während das s-Indacen (**7**)¹⁷⁾ in Lösung nachgewiesen werden konnte, gelang eine Darstellung des as-Indacens (**8**)^{18,19)}, des Cyclohept[f]indens (**9**)²⁰⁾, des Dicyclopenta[a,e]pentalens (**10**)²¹⁾ und des Cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopentens (**11**)^{22,23)} bislang nicht.

**7****8****9****10****11**

Von den Polycyclen **7**^{18,24-26)} und **10**^{25,26)} konnten bislang lediglich durch raumerfüllende Alkylsubstituenten stabilisierte Derivate dargestellt werden. Da der Geltungsbereich der Hückel-Regel aus diesem Grund bisher nur an wenigen kata-anellierten Tricyclen überprüft werden konnte, sind Synthesen weiterer Vertreter dieser Verbindungsklasse wünschenswert. Von diesen kommt vor allem dem Cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopenten (**11**) besonderes Interesse zu.

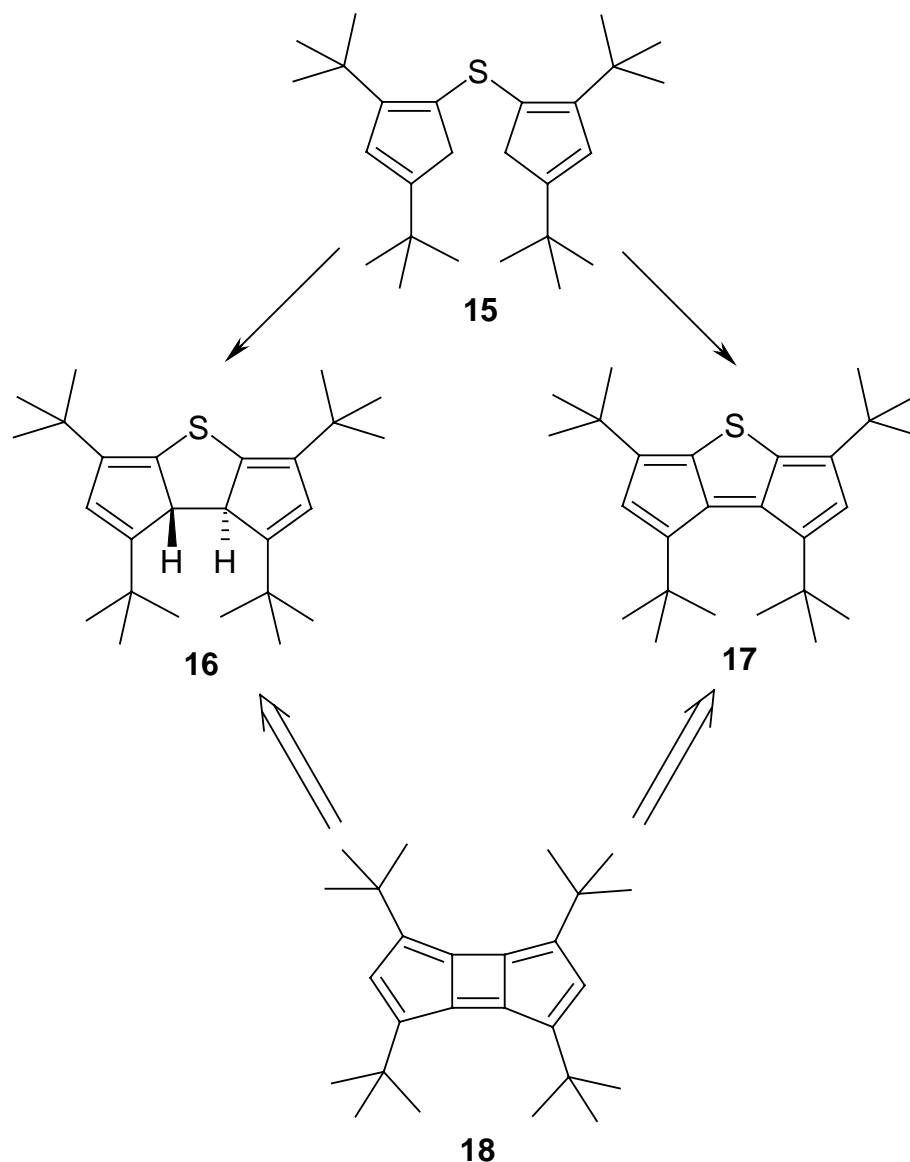
Nach der Hückel-Regel kann das 10π -Elektronensystem **11** als aromatisches System aufgefaßt werden und sollte somit durch Elektronendelokalisierung eine Stabilisierung erfahren. Dies wird durch MNDO-Rechnungen²⁷⁾ bestätigt. Dagegen soll dem Tricyclus **11** nach Berechnungen Toyotas²⁸⁾ eher ein polyolefinischer Charakter zukommen. Semiempirische SCF-MO-Rechnungen²⁹⁾ lassen zudem sowohl schwach negative Resonanzenergien als auch alternierende Bindungslängen für **11** erwarten. Dieses Ergebnis wird damit begründet, daß das tricyclische [10]Annulen **11** formal die Struktur des Pentafulvalens (**12**) beinhaltet, welches als unbeständiges System bekannt ist³⁰⁾.

Die Einführung sterisch anspruchsvoller Alkylsubstituenten ist ein vielfach mit Erfolg angewandtes Konzept zur kinetischen Stabilisierung unbeständiger, cyclischer Systeme^{18,31-33}). Auf diese Weise gelang u. a. die Synthese der beständigen Di- und Tetra-*tert*-butylpentafulvalene **13**³⁴) und **14**³⁵).



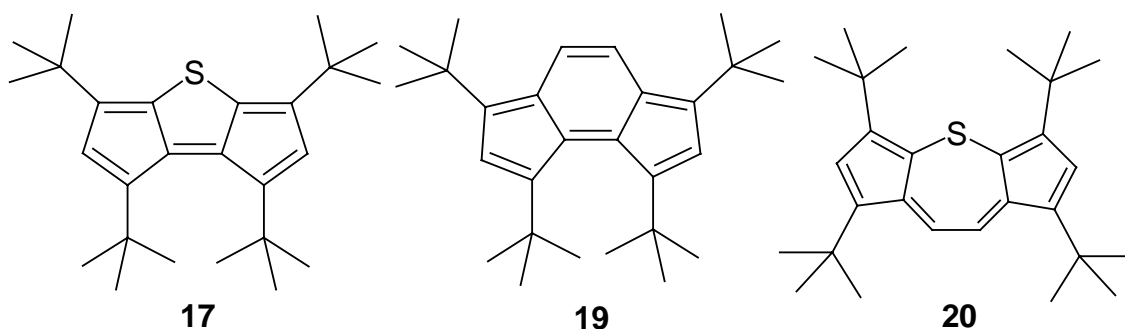
Da *tert*-Butylgruppen nur einen sehr geringen elektronischen Einfluß auf π -Bindungssysteme ausüben, ist es zulässig, aus den Untersuchungen derart stabilisierter π -Elektronensysteme Rückschlüsse auf die unsubstituierten Verbindungen zu ziehen.

Nach diesen Befunden erschien es aussichtsreich, den stabilisierenden Effekt sterisch anspruchsvoller Alkylsubstituenten auch für eine Synthese des Kohlenwasserstoffs **11**, der trotz wiederholter Syntheseveruche^{34,36-39}) bislang unbekannt ist, zu nutzen. Dabei sollte auf Ergebnisse Reußwigs³⁹) aufgebaut werden, dem es gelang, das Bis-cyclopentadienyl-sulfid **15** darzustellen und damit einen Zugang zu den Thiatriquinanen **16** und **17** zu eröffnen. Letztere sind als Edukte für eine Darstellung des Cyclobutadicyclopentens **18** von Interesse.



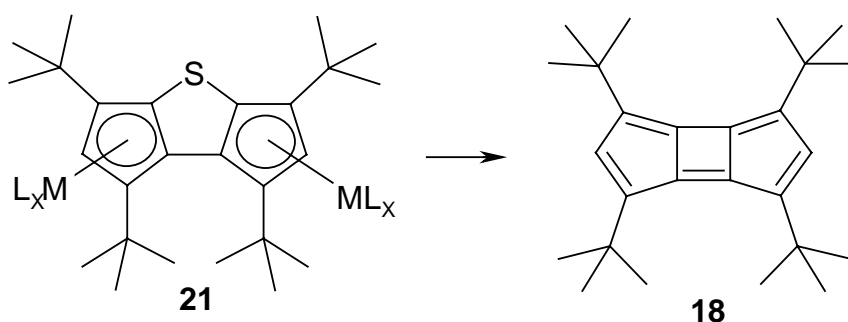
Daher sollten zunächst die Eigenschaften des Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)-sulfids (**15**) und der Thiatricyclene **16** und **17** näher untersucht und deren Überführung in das 1,3,4,6-Tetra-*tert*-butyl-cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopenten (**18**) nach selektiver Schwefeloxidation erprobt werden.

Neben der Bedeutung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophens (**17**) für eine Synthese des Cyclobuta-dicyclopentens **18** kommt dieser Verbindung auch als alkylsubstituiertem isoelektronischen Thiaanalogon des *as*-Indacen-Derivats **19** Interesse zu. Bisher konnte weder das unsubstituierte *as*-Indacen (**8**), noch ein alkylsubstituiertes Derivat wie **19** dargestellt werden³⁴.

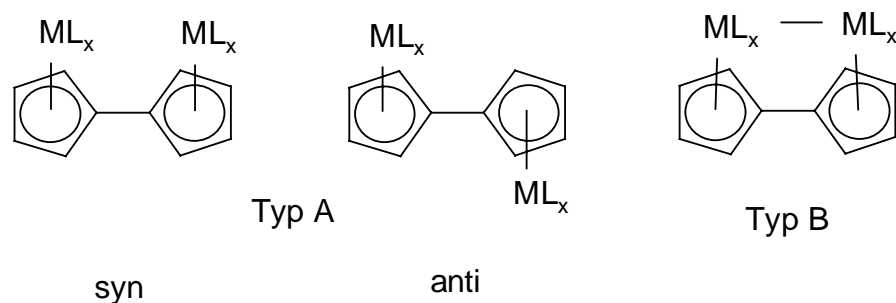


Einen Zugang zu **19** könnte eventuell das von Reußwig erstmals dargestellte 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,f]thiepin (**20**)³⁹⁾ durch Schwefelextrusion ermöglichen. Aus diesem Grund sollte auch eine selektive Schwefeloxidation von **20** untersucht und durch Cycloreversionsversuche der Kohlenwasserstoff **19** zugänglich gemacht werden.

Weiterhin war es von Interesse, das Dianion des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (**16**)³⁹⁾ in Übergangsmetallkomplexe wie z. B. **21** zu überführen, da diese zweikernigen Komplexe des Thiatriquinansystems in Bezug auf eine Darstellung des Cyclobuta-dicyclopentens **18** von Bedeutung sind. Durch Schwefelextrusion und anschließende Dekomplexierung könnten diese ebenfalls einen Zugang zum Cyclobuta-dicyclopenten **18** ermöglichen.

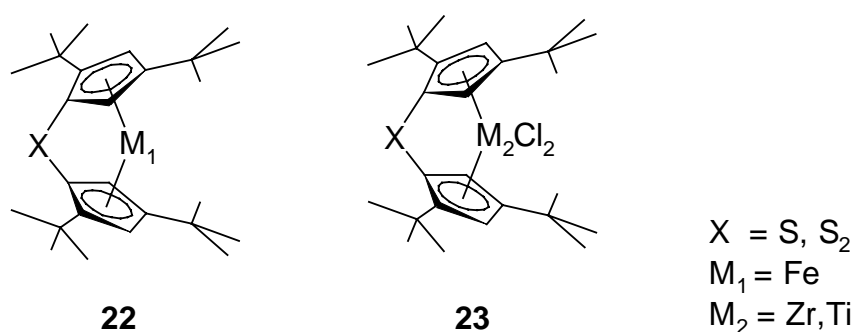


Das einfachste biscyclopentadienoide Ligandensystem ist das Pentafulvalensystem. Da das Thiatriquinan **17** formal als schwefelverbrücktes Fulvalensystem aufgefaßt werden kann, sollte es gleich diesem auch zur Bildung von Übergangsmetallkomplexen der Typen A und B⁴⁰⁾ befähigt sein.



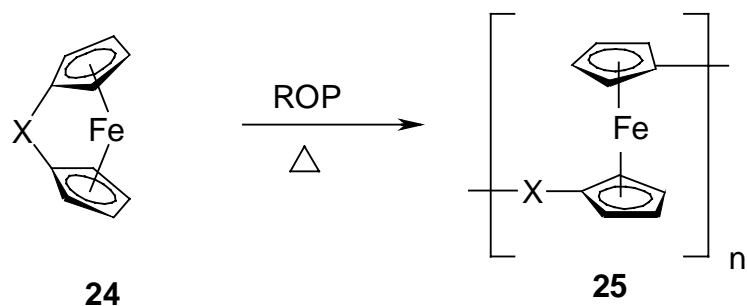
Entsprechende Komplexe sind Gegenstand vieler Forschungsaktivitäten, da sie als Modells-substanzen für leitfähige Polymere und Katalysatoren von Interesse sind^{41,42}). Metallkomplexe des Typs A dienen außerdem als „Mixed-Valence-Verbindungen“ bei Untersuchungen von Ladungsaustauschprozessen⁴³). Übergangsmetallkomplexe **21** des Thiatriquinans lassen ähnliche Eigenschaften erwarten und sind daher nicht nur im Hinblick auf eine Synthese des Cyclobuta-dicyclopentens **18** interessant.

Darüber hinaus ist bei Versuchen zur Übergangsmetallkomplexierung des Biscyclopentadienyl-sulfids **15** neben der Bildung zweikerniger Metallkomplexe auch eine solche von Metallocenophanen **22** und **23** zu erwarten. Metallocenophandichloride gewannen in neuerer Zeit Bedeutung als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation⁴⁴). Im Rahmen dieser Arbeit sollten daher auch Versuche zur Darstellung derartiger disulfidverbrückter Metallocenophane vom Typ **22** und **23** durchgeführt werden.



Sowohl die Schwefelbrücke als auch die *tert*-Butylsubstituenten könnten dabei einen nicht unerheblichen Einfluß auf das komplexierte Metallzentrum ausüben und somit die katalytische Aktivität beeinflussen. Heteroverbrückte Ferrocene wie **24**⁴⁵⁻⁴⁸) erlangten in letzter Zeit als geeignete Edukte für Ringöffnungspolymerisationen (ROP)⁴⁸⁻⁵¹)

Bedeutung. Diese sind mit einer zumeist thermisch initiierten Öffnung der oft gespannten Heterobrücke der Metallocenophane verbunden⁵²⁾.



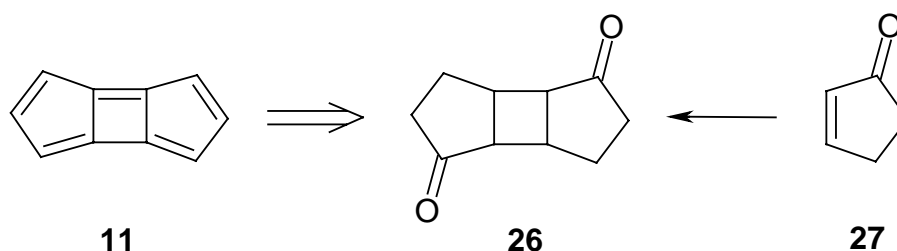
$X = \text{SiR}_2, \text{GeR}_2, \text{PR}, \text{S}$ mit
 $R = \text{Alkyl oder Aryl}$

Die dabei resultierenden heteroverbrückten Polyferrocene **25** zeichnen sich durch interessante Eigenschaften aus, die wesentlich durch die Art des Spacers (X) beeinflusst werden⁵³⁾. Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher auch die Eignung von schwefelverbrückten Metallocenen zur Ringöffnungspolymerisation geprüft werden.

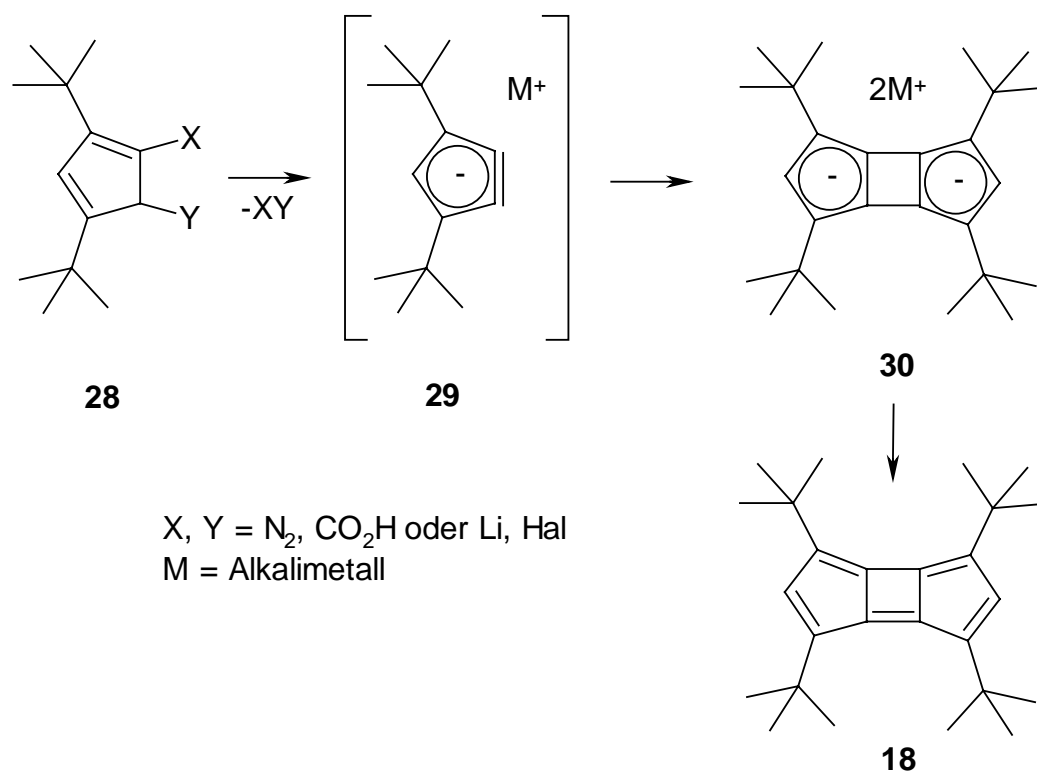
2 Synthesekonzepte zur Darstellung des Cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopentens (**11**)

In den letzten Jahren wurden einige Synthesestrategien zur Darstellung des tricyclischen 10π -Elektronensystems **11** aufgrund retrosynthetischer Betrachtungen entwickelt. Durch den zentralen Cyclobutenring mit vier sp^2 -Zentren ist für diesen Tricyclus mit einer erheblichen Gerüstspannung zu rechnen. Nach theoretischen Berechnungen dürfte diese bei etwa $330 \text{ kJ/mol}^{54)}$ liegen. Zum Aufbau des tricyclischen Systems **11** wurden bisher vier Syntheseprinzipien verfolgt, die jedoch bislang experimentell nicht verwirklicht werden konnten.

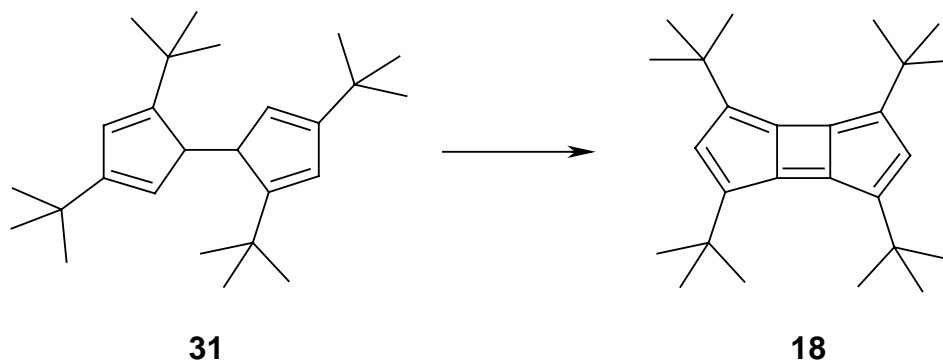
Eines von diesen geht von bekannten, gesättigten, tricyclischen Systemen aus, die das Kohlenstoffgerüst des Zielmoleküls **11** bereits beinhalten. So kann das Diketon **26** durch photoinduzierte [2+2]-Cycloaddition des α,β -ungesättigten Ketons **27** dargestellt werden⁵⁵⁾. Diese Synthesestrategie wurde sowohl von Gillich³⁸⁾ als auch von Butenschön und Bister²³⁾ verfolgt.



Metall-dehydrocyclopentadienide wie **29**, deren Existenz bereits nachgewiesen werden konnte⁵⁶⁾, sollten ebenfalls eine Möglichkeit bieten, das Kohlenstoffgerüst durch [2+2]-Cycloaddition aufzubauen. Die anschließende Oxidation des Dianions **30** könnte zum Zielmolekül **18** führen. Dieses Konzept wurde in Analogie zur Bildung des zentralen Vierrings im tricyclischen System des Biphenyls **1** entwickelt und mehrfach experimentell überprüft^{37,38,56)}. Obwohl dabei das bereits häufig mit Erfolg angewandte Konzept der kinetischen Stabilisierung reaktiver π -Elektronensysteme durch Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten^{18,24,25,31-33)} wie z. B. *tert*-Butylgruppen in die Syntheseplanung einbezogen wurde, gelang es nicht, den Kohlenwasserstoff **18** auf diesem Weg darzustellen.

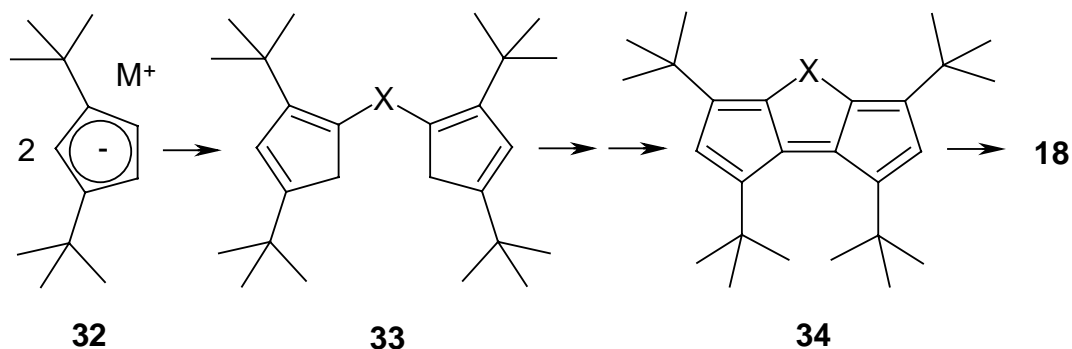


Als weitere mögliche Vorstufe zur Synthese des zweifach gestörten [10]Annulens **18** könnte das bereits von Hafner et al.³⁵⁾ synthetisierte Dihydropentafulvalen **31** dienen. Die hierbei erforderliche Ringschlußreaktion wurde von Sturm³⁴⁾ untersucht, führte jedoch nicht zum Erfolg.

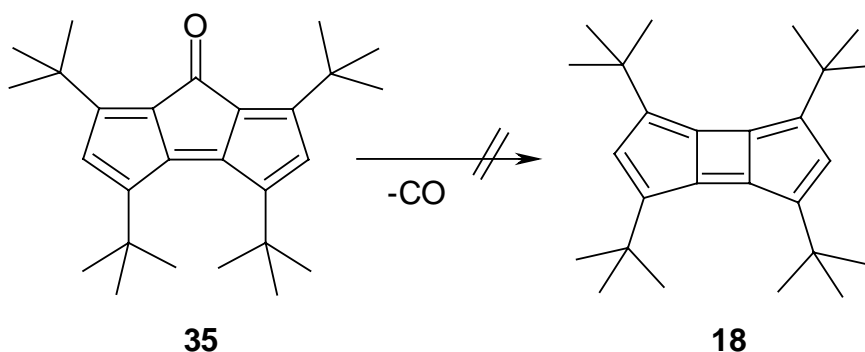


Schließlich kommt auch den durch eine Verknüpfung zweier Alkalimetallcyclopentadienide **32** mit bifunktionellen Elektrophilen zugänglichen Biscyclopentadienen des Typs **33** für eine Synthese von **18** Interesse zu. Diese könnten durch eine intramolekulare oxidati-

ve Kopplung und anschließende Dehydrierung zu Tricyclen der Struktur **34** reagieren und durch nachfolgende Extrusion der Brücke X einen Zugang zum gewünschten tricyclischen 10 π -Elektronensystem **18** eröffnen.

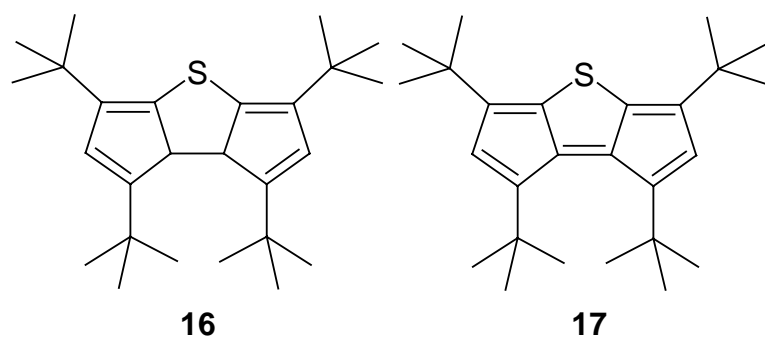


Zur Realisierung dieser Reaktionssequenz mit $X = CO$ konnte Gillich³⁸⁾ das Keton **35** darstellen. Dieses sollte nach Kohlenmonoxidabspaltung zum Cyclobuta-dicyclopenten **18** führen.

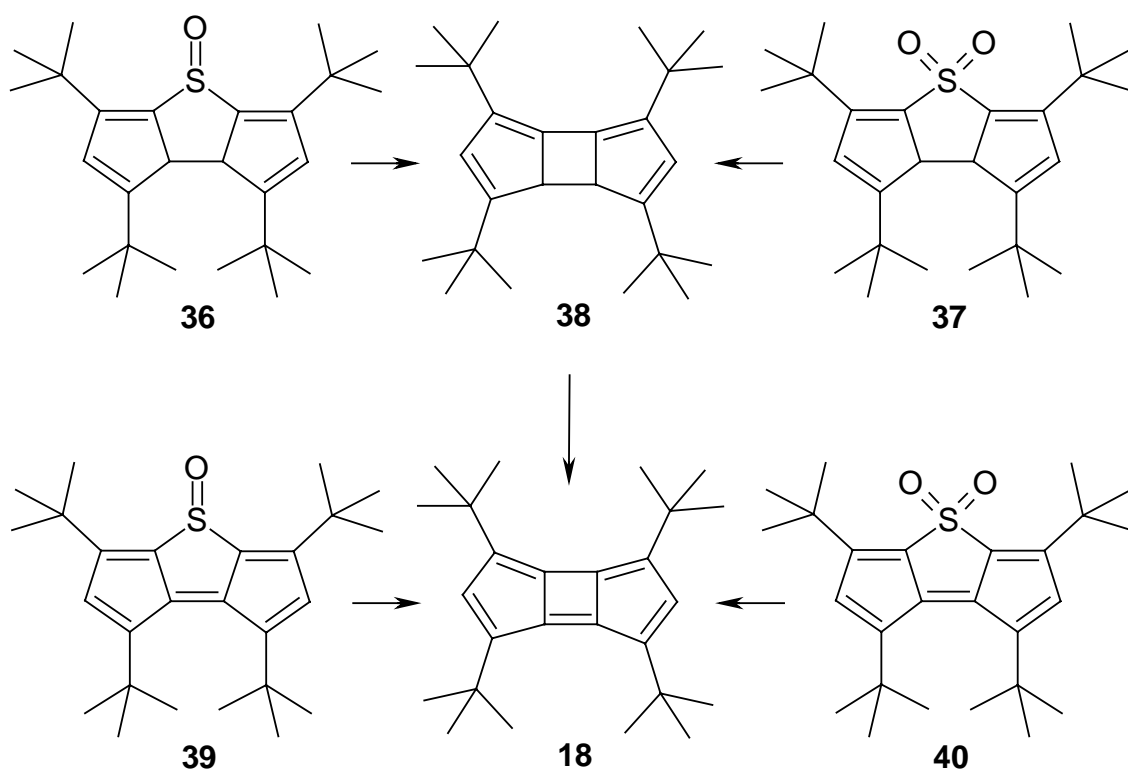


Entgegen den Erwartungen lieferte jedoch die Blitzpyrolyse von **35** bei 875 °C nur Isobuten und Kohlenmonoxid, aber keinen Hinweis auf eine Bildung des gewünschten tricyclischen [10]Annulens **18**³⁸⁾.

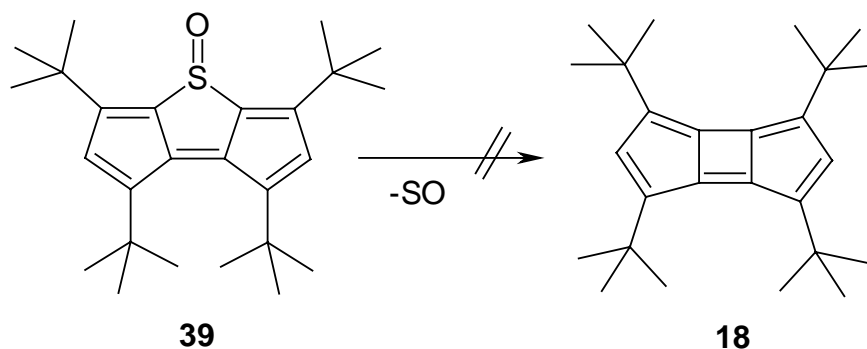
Neben thermischen und photochemisch induzierten Decarbonylierungen cyclischer Ketone⁵⁷⁾ sind in der Literatur auch zahlreiche Schwefelextrusionsreaktionen von Thioheterocyclen^{58,59)} bekannt. Daher führte Reußwig³⁹⁾ Versuche zur S-Extrusion der Thiatriquinane **16** und **17** durch, die jedoch erfolglos blieben.



Eine Darstellung des Sulfoxids **36** oder Sulfons **37** des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (**16**) könnte eine Schwefelmonoxid- bzw. Schwefeldioxid-Cycloreversion zum Tricyclus **38** ermöglichen. Eine abschließende Einführung der Doppelbindung im zentralen Vierring sollte das konjugierte System **18** liefern. Ebenso schien durch Oxidation des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophens (**17**) zum Sulfoxid **39** und Sulfon **40** und nachfolgende Cyclo-Eliminierung von SO bzw. SO₂ eine Bildung des Zielmoleküls **18** möglich.



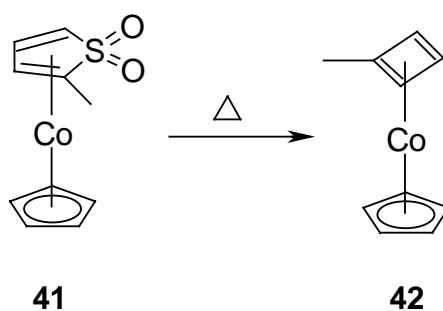
Reußwig³⁹⁾ konnte bei Versuchen zur Oxidation des Thiatriquinans **17** nur das Sulfoxid **39** darstellen.



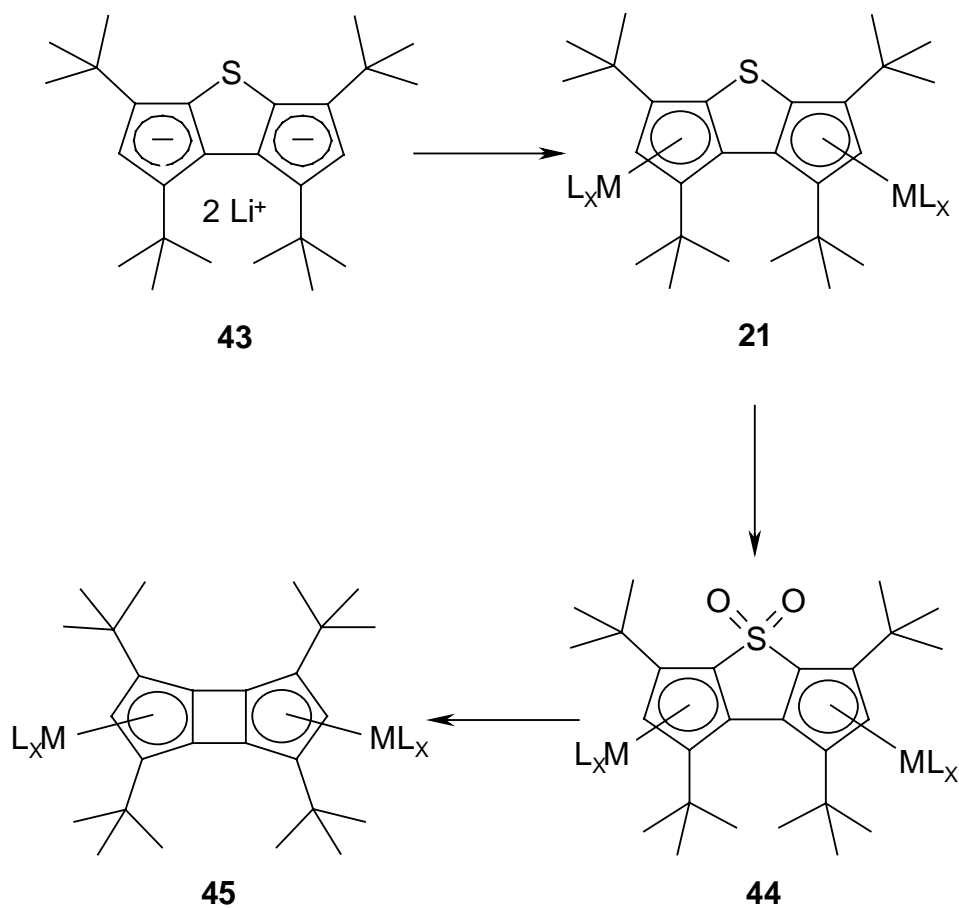
Thermolyseversuche mit **39** lieferten jedoch keinen Hinweis auf eine Bildung des 1,3,4,6-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[1,2:3,4]dicyclopentens (**18**)³⁹⁾.

Bei Versuchen zur Oxidation des Thiatriquinans **16** mit Oxone gelang Reußwig³⁹⁾ weder eine Darstellung des Sulfoxids **36**, noch des Sulfons **37**. Daher sollte zunächst versucht werden, mit geeigneten Oxidationsmitteln die bisher unbekannten Thiophendioxide **37** und **40** bzw. das Thiophenoxid **36** darzustellen, um die Eigenschaften dieser möglichen Edukte für eine Darstellung des 10 π -Elektronensystems **18** untersuchen zu können.

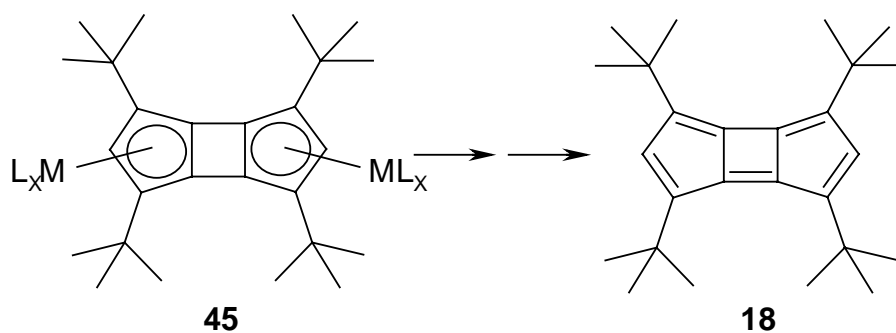
Ferner erschien es aussichtsreich, auch eine Darstellung des Cyclobuta-dicyclopentens **18** aus Übergangsmetallkomplexen des Thiatriquinans **16** durch Extrusion des Schwefels oder Schwefeldioxids zu erproben. Drage und Vollhardt⁶⁰⁾ gelang z. B. die Darstellung des Cyclobutadienyl-cobaltkomplexes **42** aus dem Thiophendioxid-cyclopentadienyl-cobaltkomplex **41** durch Thermolyse.



In Analogie dazu sollte das Dilithiumsalz **43** des Dihydrothiophens **16** in den zweikernigen Komplex **21** übergeführt und aus diesem nach Oxidation des Schwefels zum Sulfon **44** durch Pyrolyse oder Photolyse der Komplex **45** des gewünschten Tricyclus generiert werden.



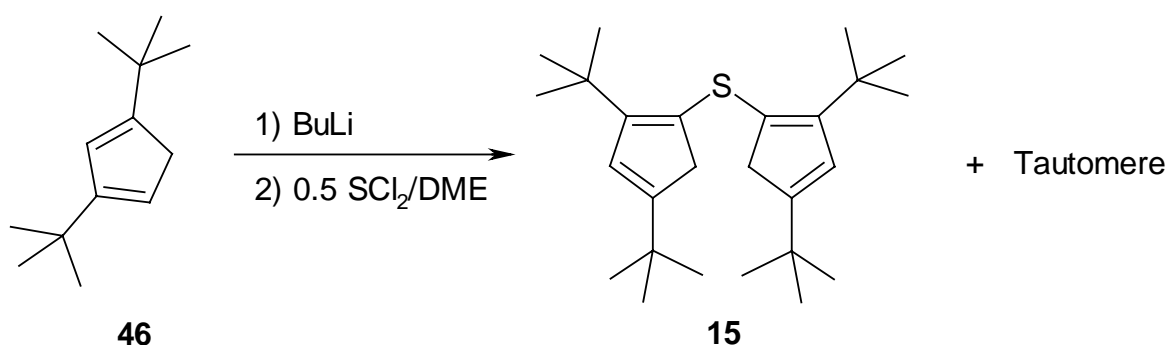
Die Abspaltung der Metallfragmente und eine nachfolgende Dehydrierung des Liganden könnten einen Zugang zum 1,3,4,6-Tetra-*tert*-butyl-cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopenten (**18**) ermöglichen.



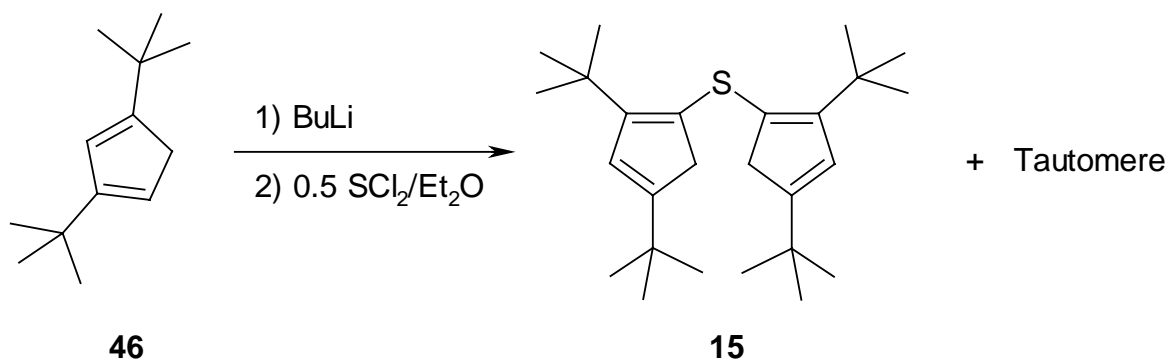
Zur Verwirklichung dieses Synthesevorhabens wurden zunächst Versuche zur Darstellung der erforderlichen Liganden sowie deren Überführung in Übergangsmetallkomplexe des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (**16**) unternommen.

2.1 Darstellung und Eigenschaften von Thiatriquinanen

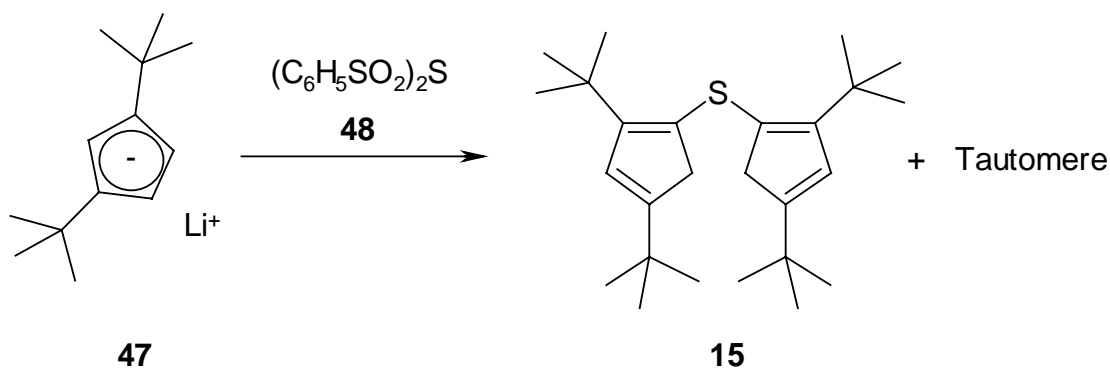
Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)sulfid (**15**) kann nach Reußwig³⁹⁾ durch Deprotonierung des 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadiens (**46**)⁶¹⁾ mit *n*-Butyllithium und anschließender Umsetzung mit einem halben Äquivalent Schwefeldichlorid als Tautomerengemisch dargestellt werden.



Der Thioether **15** wird dabei allerdings nur in einer Ausbeute von 36 % gebildet. Um **1** diese Ausbeute zu verbessern, wurde der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Produktbildung ermittelt. Durch Einsatz von Ether anstelle des von Reußwig³⁹⁾ verwendeten Dimethoxyethans konnte eine Zersetzung des zugetropften Schwefeldichlorids im wesentlichen verhindert werden, was sich durch Ausbleiben einer dunkelbraunen Verfärbung beobachten läßt. Zum anderen konnte durch Verzicht auf eine wäßrige Aufarbeitung die Ausbeute von **15** auf 47 % gesteigert werden.

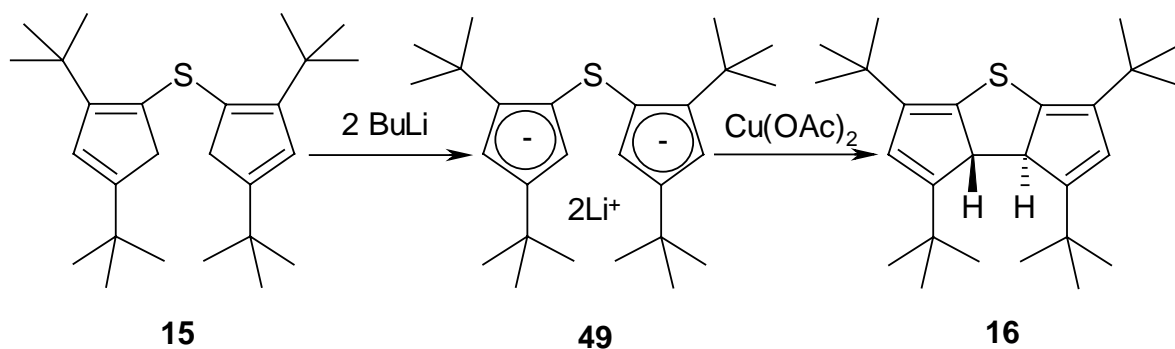


Nach Befunden von Janssen und de Jong⁶²⁾ ist Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**48**)⁶³⁾ dem Schwefeldichlorid als Schwefelelektrophil überlegen. Danach sollte durch Reaktion des Lithium-di-*tert*-butylcyclopentadienids **47** mit **48** das Sulfid **15** ebenfalls zugänglich sein.

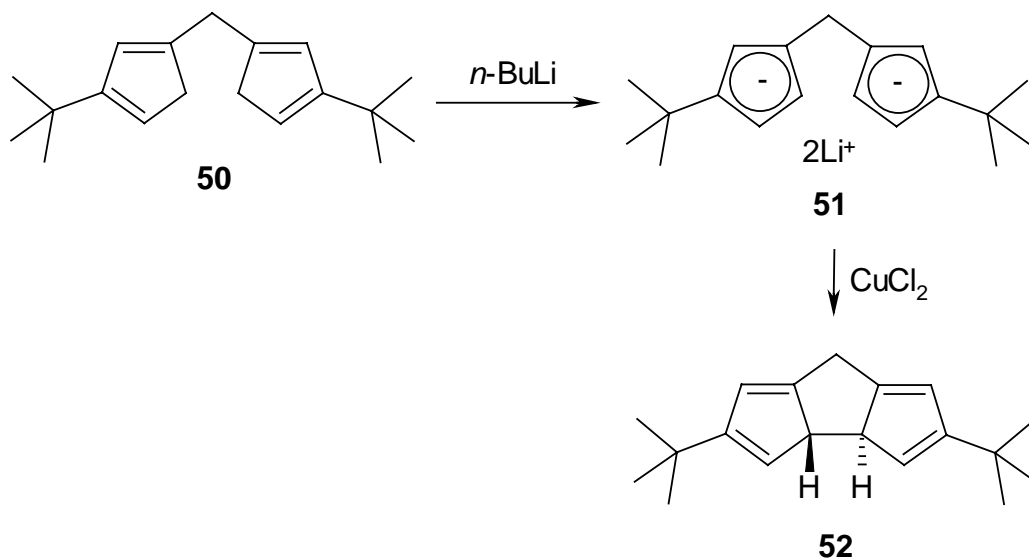


Entgegen den Erwartungen konnte jedoch bei der Reaktion des alkylsubstituierten Lithium-cyclopentadienids **47** mit Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**48**) das gewünschte Sulfid **15** nur in 7 % isoliert werden. Auch durch eine Variation der Versuchsbedingungen ließ sich diese Ausbeute nicht steigern.

Das schwefelverbrückte Di-*tert*-butylcyclopentadien **15** läßt sich nach Deprotonierung mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium zum Dianion **49** umsetzen und anschließend mit Kupfer(II)acetat intramolekular koppeln³⁹⁾.

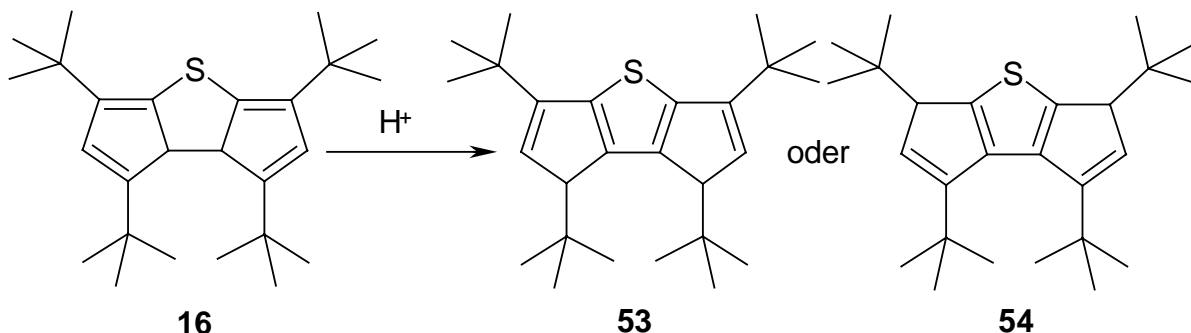


Die oxidative C-C-Verknüpfungsreaktion des Dilithiumsalzes **49** führt stereoselektiv zum *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**16**). Der eindeutige Nachweis der *trans*-Konfiguration konnte von Reußwig durch eine Röntgenstrukturanalyse von **16** erbracht werden³⁹⁾. Die ausschließliche Bildung des *trans*-Produkts steht in Analogie zu Untersuchungen des Dicyclopentadienylmethans **50** von Thiele³³⁾. Dabei konnte das durch zweifache Deprotonierung von **50** resultierende Dilithiumsalz **51** durch oxidative Kupplung mit Kupfer(II)chlorid selektiv in das *trans*-Dihydrocyclopenta[a]pentalen **52** übergeführt werden.



Das 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**16**) ist säureempfindlich. Es tautomerisiert bereits in Gegenwart von Säurespuren zu einem Thiophenderivat, bei dem bislang anhand seiner spektroskopischen Daten nicht zwischen der Struktur des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1,7-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (**53**) und der

des tautomeren 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3,5-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (**54**) unterschieden werden konnte³⁹⁾.



Auch durch selektive Entkopplungsexperimente der 1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektren war eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Modellbetrachtungen lassen jedoch vermuten, daß die Kohlenstoffatome C-1 und C-7 sp^3 -hybridisiert sind, da die *tert*-Butylgruppen in diesen Positionen von **53** eine sterisch günstigere Anordnung einnehmen als im Thiophenderivat **54**³⁹⁾. Um dies zu prüfen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt, nachdem röntgenfähige Einkristalle aus absolutem, sauerstofffreiem *n*-Pentan bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gezüchtet werden konnten.

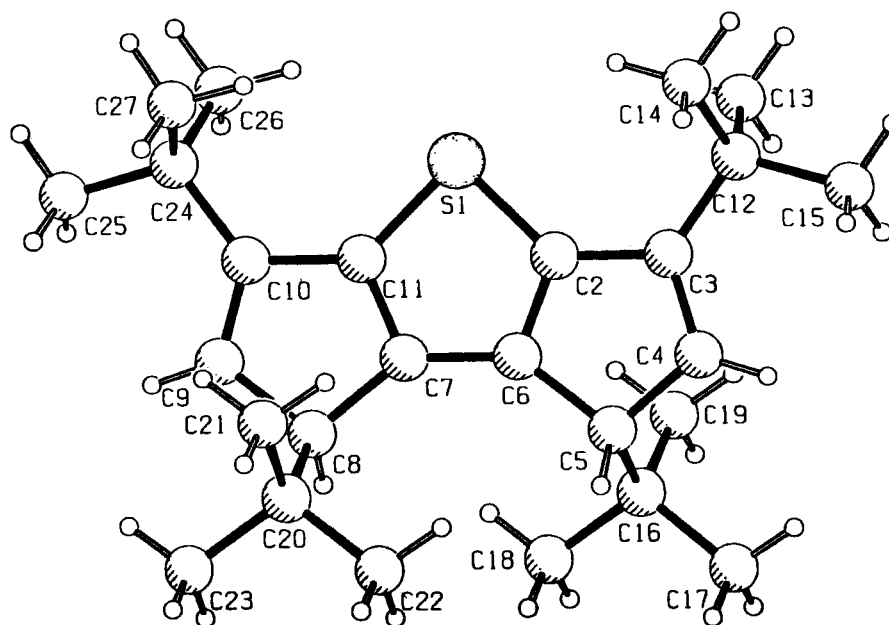
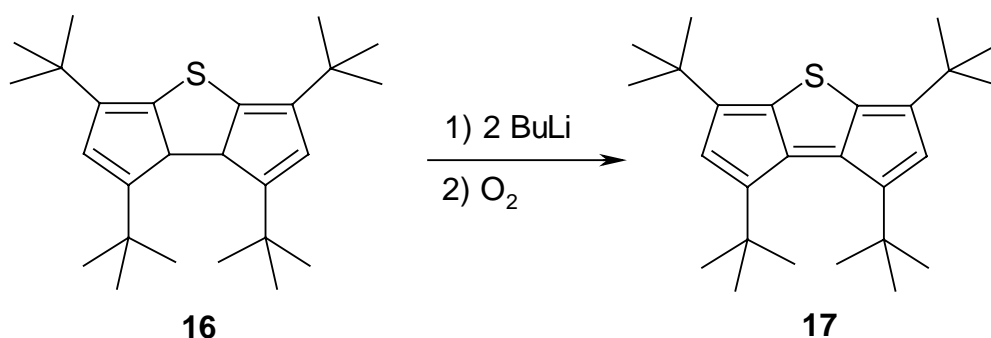


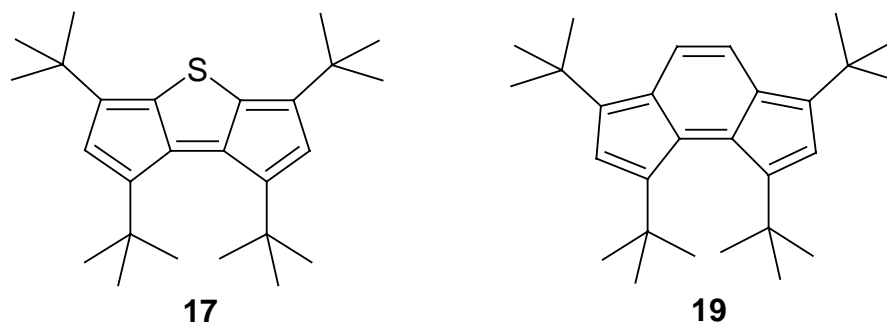
Abb. 1: Molekülstruktur des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1,7-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (**53**). Die Numerierung der Atome entspricht nicht der Nomenklatur.

Nach der Röntgenstrukturanalyse befinden sich die sp^3 -Zentren in 1- und 7-Position des Tricyclus **53** (Abb. 1). Die Struktur des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3,5-dihydro-dicylopenta[b,d]thiophens (**54**) kann außerdem aufgrund der Bindungslängen C4-C5 mit 1.50 Å und C3-C4 mit 1.34 Å ausgeschlossen werden. Die C-S-Bindungslänge des 1,7-Dihydro-dicylopenta[b,d]thiophens (**53**) liegt mit 1.72 Å in einem für Thiophenderivate üblichen Bereich. Die Torsionswinkel C2-C6-C7-C11 mit 3.7° , C7-C11-C10-C9 mit 1.3° und C5-C6-C7-C8 mit 7.2° zeigen, daß sich das tricyclische System annähernd in einer Ebene befindet.

Die Einführung der Doppelbindung im zentralen Thiophenring von **16** gelang bereits **5** Reußwig³⁹⁾. So erfolgt die Darstellung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicylopenta[b,d]thiophens (**17**) durch zweifache Deprotonierung des Dihydrothiophens **16** und anschließende Oxidation mit molekularem Sauerstoff.



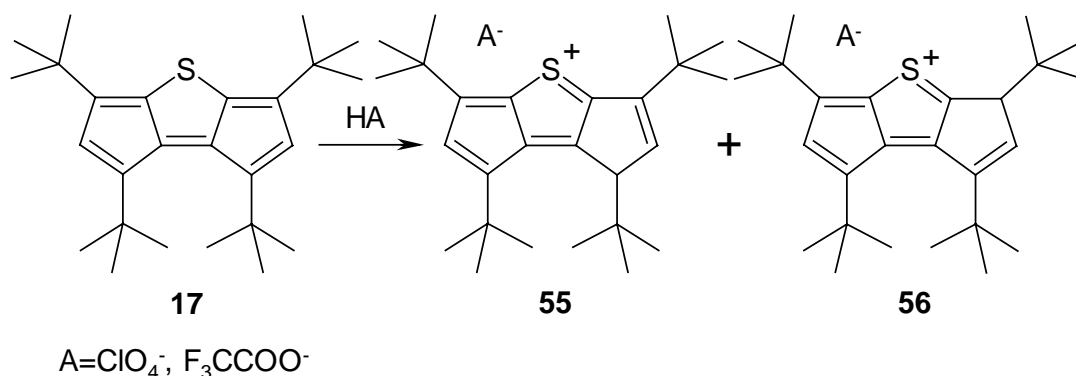
Das Dicyclopenta[b,d]thiophen **17** ist von besonderem Interesse, da es als Thiaanalogon des as-Indacens **19**, das bislang nicht synthetisiert werden konnte, aufgefaßt werden kann.



Auf eine Röntgenstrukturanalyse des 12π -Elektronensystems **17** mußte verzichtet werden, da geeignete Einkristalle aufgrund der geringen Beständigkeit des Thiatriquinans **17** in Lösung nicht erhalten werden konnten.

Weiterhin sollte geprüft werden, ob sich das Dicyclopenta[b,d]thiophen **17** protonieren und S-alkylieren läßt. Dabei war u. a. die Ladungsverteilung im Kation von Interesse.

6a,b Dazu wurde zunächst das 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen (**17**) mit Perchlorsäure bzw. mit Trifluoressigsäure umgesetzt, wobei die Protonierungsprodukte **55** und **56** zu erwarten waren.

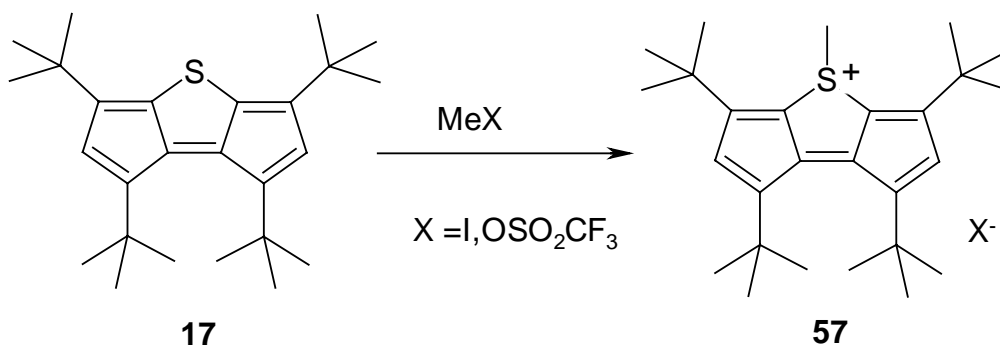


Eine ethanolische Lösung des Thiophenderivats **17** zeigte bei Zugabe von Perchlorsäure einen Farbumschlag von Grün nach Gelb, und die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen wiesen auf eine vollständige Umsetzung der tricyclischen Schwefelverbindung **17** hin. Ein Perchlorat **55** oder **56** (A = ClO₄⁻) konnte jedoch auch nach Zugabe von Ether und Kühlen der Reaktionslösung auf -40 °C nicht isoliert werden.

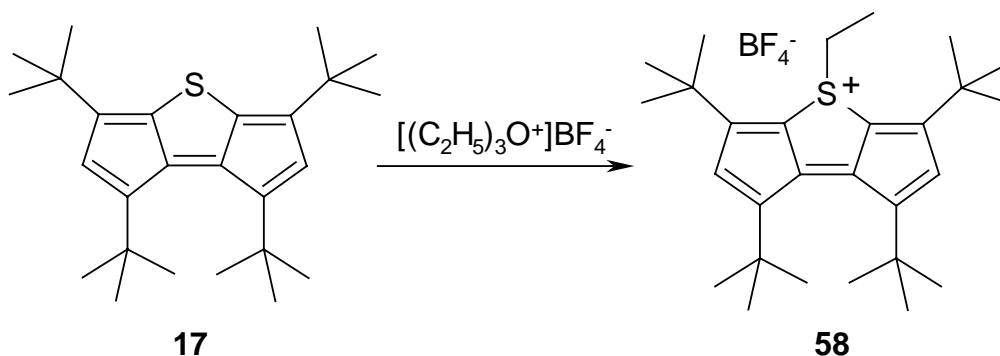
Um eventuell gebildete Protonierungsprodukte ohne weitere Aufarbeitung der Reaktionslösung mit Hilfe von Kernresonanzspektren identifizieren zu können, wurde **17** mit Trifluoressigsäure in Deuteriochloroform umgesetzt und die Reaktionsmischung direkt nach dem Farbumschlag ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren wiesen jedoch auch bei Durchführung der Versuche in verdünnten Lösungen auf Produktgemische und somit auf eine unselektive Protonierung von **17** hin.

Zur Alkylierung der Thiatriquinane stehen prinzipiell mehrere Reagenzien zur Auswahl.

7a,b Zunächst wurde das 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicylopenta[b,d]thiophen (**17**) mit Methyl-iodid in Aceton, danach auch mit Methyltriflat in Dichlormethan umgesetzt.



Entgegen den Erwartungen konnte jedoch mit keinem dieser Methylierungsmittel ein Sulfoniumsalz **57** erhalten werden, obwohl die Dünnschichtchromatogramme der Reaktionsmischungen auf eine vollständige Umsetzung des Dicylopenta-thiophens **17** hindeuteten. Nachdem die Methylierung von **17** erfolglos blieb, wurde 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicylopenta[b,d]thiophen (**17**) mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat, einem elektrophileren Alkylierungsreagenz, in Dichlormethan erhitzt.

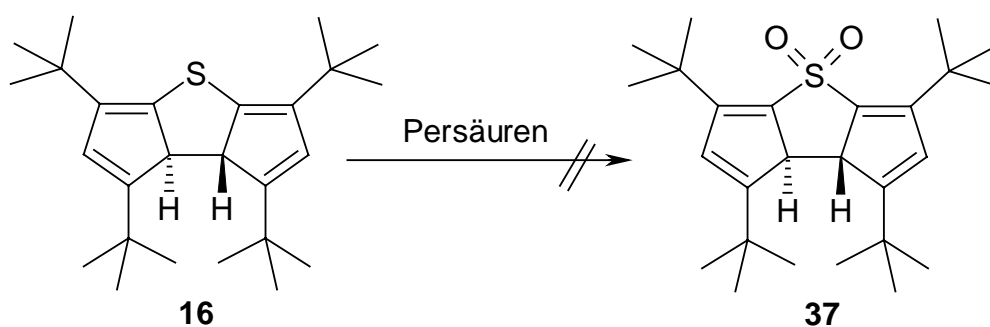


Tatsächlich konnte dabei die Bildung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-4-ethyl-dicylopenta[b,d]thiophenium-tetrafluoroborats (**58**) anhand eines ^1H -NMR-Spektrums nachgewiesen werden. Die chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR-Signale des erhaltenen Produkts **58** zeigen im Vergleich zum ^1H -NMR-Spektrum des Edukts **17** einen deutlichen Tieffeldshift. So liegt das entsprechende Resonanzsignal von 2-H und 6-H des Thiophens **17** bei $\delta = 6.08$ ppm, im Kernresonanzspektrum des Thiopheniumsalses **58** dagegen bei

$\delta = 6.97$ ppm. Die Molmasse des Kations **58** wurde durch ein FD-Massenspektrum bestätigt. Auf eine vollständige Charakterisierung des Produkts **58** mußte jedoch verzichtet werden, da eine Abtrennung des Ethylierungsreagenzes bisher nicht gelang.

2.2 Darstellung und Eigenschaften von Thiatriquinan-S-oxiden und -S-dioxiden

Zur Oxidation des Schwefels in organischen Thioverbindungen steht prinzipiell eine Vielzahl von Reagenzien zur Verfügung. Für S-Oxidationen von Thiophenderivaten⁶⁴⁾ wurden Persäuren bisher häufig mit Erfolg eingesetzt. Versuche zur Oxidation des *trans*-**8a,b** 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (**16**) wurden daher zunächst mit Peressigsäure sowie mit *m*-Chlorbenzoesäure durchgeführt.



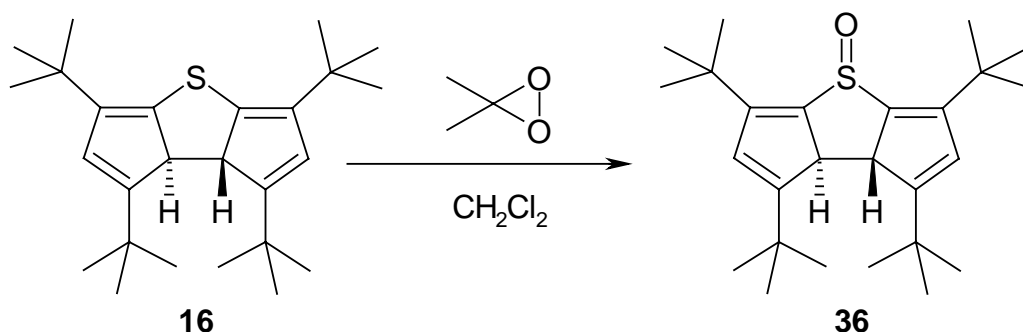
Dünnschichtchromatographische Untersuchungen deuteten in beiden Fällen auf eine vollständige Umsetzung des Edukts **16** hin. Weder das zu erwartende Sulfon **37**, noch das Sulfoxid **36**, konnten jedoch isoliert werden. ¹H-Kernresonanzspektren der durch Chromatographie erhaltenen Zonen wiesen darauf hin, daß durch unselektive Epoxidierung der Doppelbindungen von **16** nicht definierbare Produktgemische gebildet wurden. Aus diesem Befund ist zu schließen, daß zur Oxidation des Schwefels im Thiatriquinansystem **16** selektivere Oxidationsmittel eingesetzt werden müssen.

Dimethyldioxiran (DMD) hat als regioselektives Oxidationsmittel besondere Bedeutung erlangt⁶⁵⁾. Neben der Epoxidierung ungesättigter Systeme und der Oxyfunktionalisierung von Alkanen sind Heteroatomoxidationen mit Hilfe dieses cyclischen Peroxids bekannt.

Zudem bietet Dimethyldioxiran gegenüber Persäuren den Vorteil, daß die Sauerstoffübertragung unter neutralen Reaktionsbedingungen erfolgt, und daher auch säureempfindliche Edukte oxidiert werden können. Mechanistisch wird aufgrund der schwachen Peroxidbindung ein diradikalischer Übergangszustand postuliert, der sich durch Orbitalbetrachtungen stützen läßt.

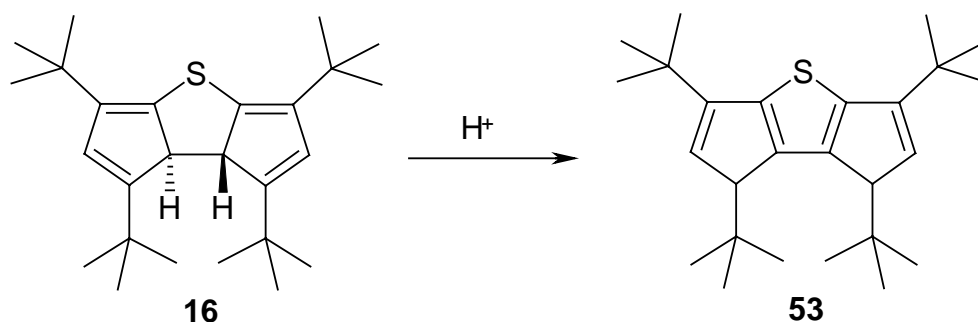
Dimethyldioxiran kann in situ mit der zu oxidierenden Verbindung umgesetzt werden. Da hierbei das Oxidationsmittel nicht in definierter Menge vorliegt, haben Adam et al.⁶⁶⁾ eine einfache Methode zur Darstellung von Dimethyldioxiran in 0.09 bis 0.10 M Acetonlösung durch Reaktion von Aceton mit Oxone in wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung entwickelt. Oxone⁶⁷⁾ ist ein Mischsalz bestehend aus Kaliumpersulfat, Kaliumhydrogensulfat und Kaliumsulfat im Verhältnis 2:1:1. Aus der Literatur ist bekannt, daß selektive Schwefeloxidationen allylischer Thioether mit stöchiometrischen Mengen Dimethyldioxiran zu den entsprechenden Sulfoxiden führen, bei Einsatz eines Überschusses an Dioxiran aber Sulfone gebildet werden⁶⁸⁾. Eine Oxidation der Thiatriquinane mit Dimethyldioxiran war besonders erfolgversprechend, da bei definiertem stöchiometrischen Verhältnis von Edukt und Oxidationsmittel eine Epoxidierung ausbleiben sollte.

Zur Synthese des *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4-oxids (**36**) wurde das *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**16**) mit einem Äquivalent einer Dimethyldioxiran-Acetonlösung in Dichlormethan bei -50 °C umgesetzt.

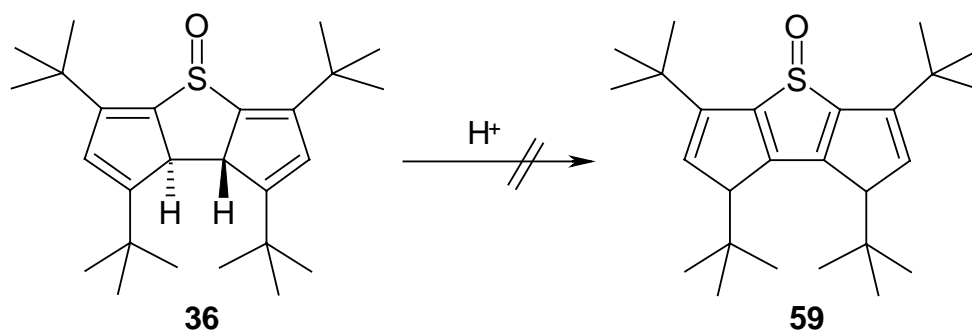


Tatsächlich wurde dabei das Sulfoxid **36**, das bisher nicht isoliert werden konnte^{38,39)}, als farblose Kristalle vom Zers.-P. 116-118 °C in 48 %iger Ausbeute erhalten. Strukturbeweisend sind die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, die das gebildete Sulfoxid **36** im Gegensatz zum Edukt **16** durch einen doppelten Signalsatz als unsymmetrische Verbindung auszeichnen. Dies ist im ¹H-Spektrum an vier unterschiedlichen Signalen der *tert*-Butylgruppen zu erkennen. Die Signale der sp³-gebundenen Wasserstoffatome erscheinen bei $\delta = 2.77$ und 4.13 ppm jeweils als Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 10.6 Hz. Diese extrem unterschiedliche Lage der beiden Protonensignale kann nur durch den Einfluß des am Schwefel gebundenen Sauerstoffs erklärt werden. Das Massenspektrum weist die für das Thiophenoxid **36** erwartete Molekülmasse auf, und das Infrarotspektrum zeigt eine starke SO-Valenzschwingungsbande bei 1013 cm⁻¹.

Reußwig³⁹⁾ konnte 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**16**) durch sauerkatalysierte Tautomerisierung in das 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1,7-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**53**) überführen.

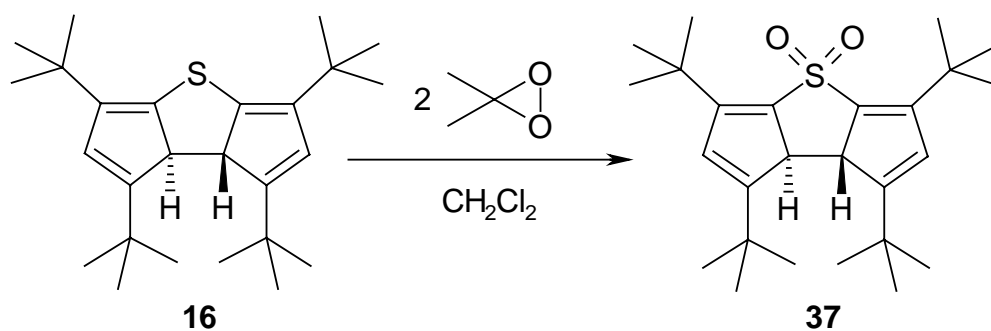


Eine analoge protonenkatalysierte Reaktion sollte das Sulfoxid **36**, ein Oxidationsprodukt des Dihydrothiophens **16** nicht eingehen, da **59** vermutlich ebenso wie das Thiophen-S-oxid unbeständig ist. Um dies zu prüfen wurde das Dihydrothiophenoxid **36** in Chloroform mit einem Tropfen Trifluoressigsäure versetzt und bei Raumtemperatur gerührt.



Tatsächlich konnte dabei das 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1,7-dihydro-dicyclopenta[b,d]-thiophen-4-oxid (**59**) nicht erhalten werden. Vielmehr wurde ein braunes Öl isoliert, dessen ^1H -NMR-Spektrum auf ein komplexes Produktgemisch hinweist, das sich durch chromatographische Aufarbeitung nicht trennen läßt.

Nach der erfolgreichen Synthese des Sulfoxids **36** sollte auch das Sulfon **37**, welches bislang nicht erhalten werden konnte^{38,39}, durch Oxidation von **16** mit DMD zugänglich **11** sein. Dazu wurde das Dihydro-dicyclopenta-thiophenderivat **16** mit zwei Äquivalenten Dimethyldioxiran in Dichlormethan umgesetzt.

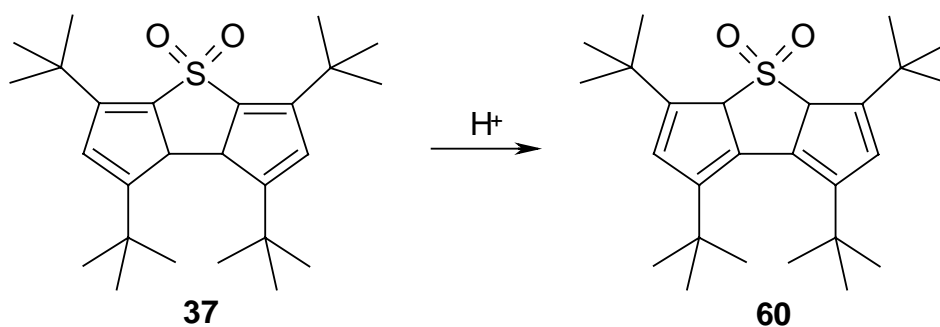


Wie erwartet konnte dabei das Dihydrothiophendioxid **37** als farblose Kristalle vom Schmp. 143 °C in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Strukturbeweisend ist neben den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren vor allem das Infrarotspektrum, das sowohl bei 1362 cm^{-1} als auch bei 1140 cm^{-1} starke SO_2 -Valenzschwingungen zeigt. Das ^1H -NMR-Spektrum von **37** weist nur die halbe Anzahl an Signalen im Vergleich zum Kernresonanzspektrum des zuvor beschriebenen Sulfoxids **36** auf. Dies belegt, daß das *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**37**) eine

symmetrische Verbindung ist. Sie besitzt eine zweizählige Drehachse, die durch das S-Atom verläuft.

Die Resonanzsignale von 2-H bzw. 6-H bei $\delta = 6.52$ ppm erfahren einen Hochfeldshift gegenüber dem Resonanzsignal der entsprechenden Protonen des *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (**16**) bei $\delta = 6.63$ ppm. Im Gegensatz dazu zeigt das Signal von 7a-H bzw. 7b-H im Sulfon **37** eine Verschiebung zu tieferem Feld (von $\delta = 3.24$ ppm zu $\delta = 3.48$ ppm).

Nachdem das *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**37**) zugänglich war, sollte der Einfluß von Protonensäuren auf dieses System **12** näher untersucht werden. Hierzu wurde das Sulfon **37** in Chloroform gelöst und mit katalytischen Mengen Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur gerührt.



Tatsächlich wurde dabei das 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**60**) als ein Tautomer des 7a,7b-Dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophendioxids **37** gebildet. Sulfon **60** ist gegenüber dem Tricyclus **37** energetisch begünstigt, da alle vier Doppelbindungen miteinander in Konjugation stehen. Das 3a,4a-Dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophendioxid **60** konnte in einer Ausbeute von 79 % als farblose Kristalle vom Schmp. 122-124 °C isoliert werden. Das Massenspektrum zeigt eine im Vergleich zum Edukt **37** unveränderte Molekülmasse und daneben einen Fragmentpeak bei einer Massenzahl von 352, der nur durch eine Abspaltung von Schwefeldioxid erklärt werden kann. Das Infrarotspektrum weist zwei SO_2 -Valenzschwingungsbanden bei 1310 cm^{-1} und 1138 cm^{-1} auf. Einen eindeutigen Hinweis auf die symmetrische Struktur des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]-

thiophen-4,4-dioxids (**60**) liefert das ^1H -NMR-Spektrum mit nur vier Resonanzsignalen. Neben den zwei Signalen für die *tert*-Butylgruppen bei $\delta = 1.23$ und 1.25 ppm sind zwei Dubletts mit 0.6 Hz für die allylische ^4J -Kopplung bei $\delta = 5.18$ und 6.23 ppm zu beobachten. Die extreme Lage der 3a- und 4a-H-Signale bei $\delta = 5.18$ ppm kann auf die direkte Nachbarschaft dieser Protonen zur SO_2 -Gruppe, einem starken Elektronenakzeptor, zurückgeführt werden. Auch die Lage der Signale von C-3a und C-4a im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta = 93.09$ ppm ist ein weiterer Beweis für die Struktur des Tautomers **60**. Da die Geometrie dieses Moleküls für die nachfolgenden Untersuchungen zur Darstellung des Cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopenten-systems **18** von Bedeutung ist, war eine Röntgenstruktur von Interesse. Durch Umkristallisation des Sulfons **60** aus *n*-Hexan bei -20 °C konnten geeignete Einkristalle erhalten werden.

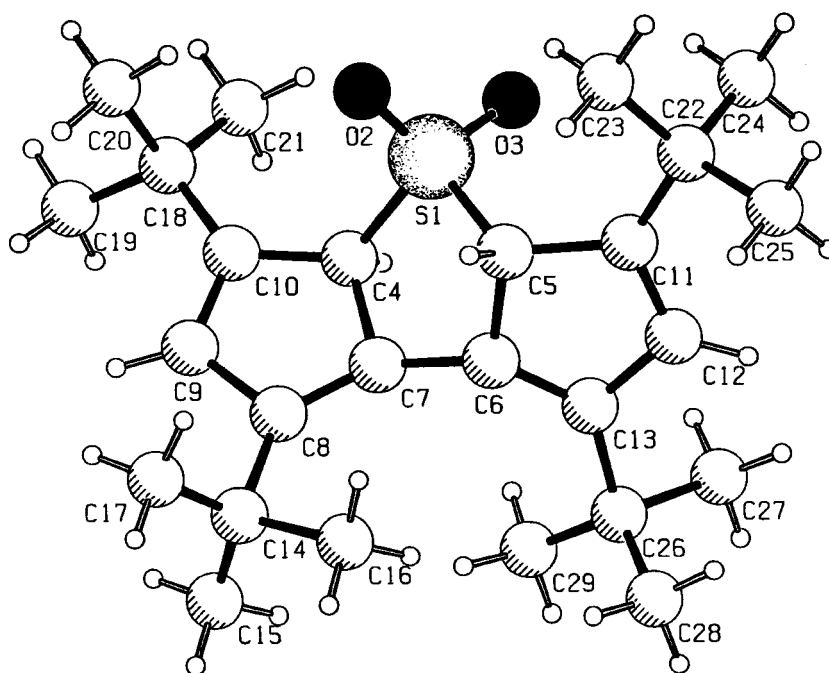
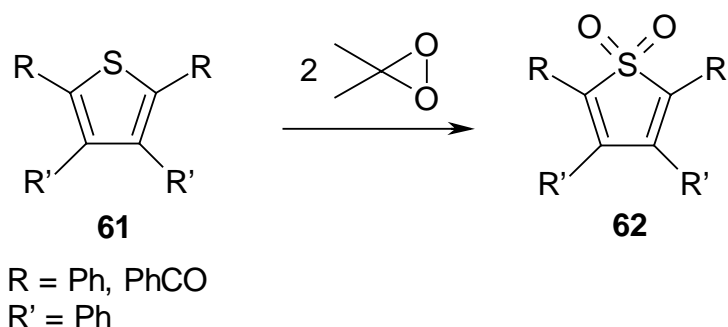


Abb. 2: Molekülgeometrie des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (**60**). Die Numerierung der Atome entspricht nicht der Nomenklatur.

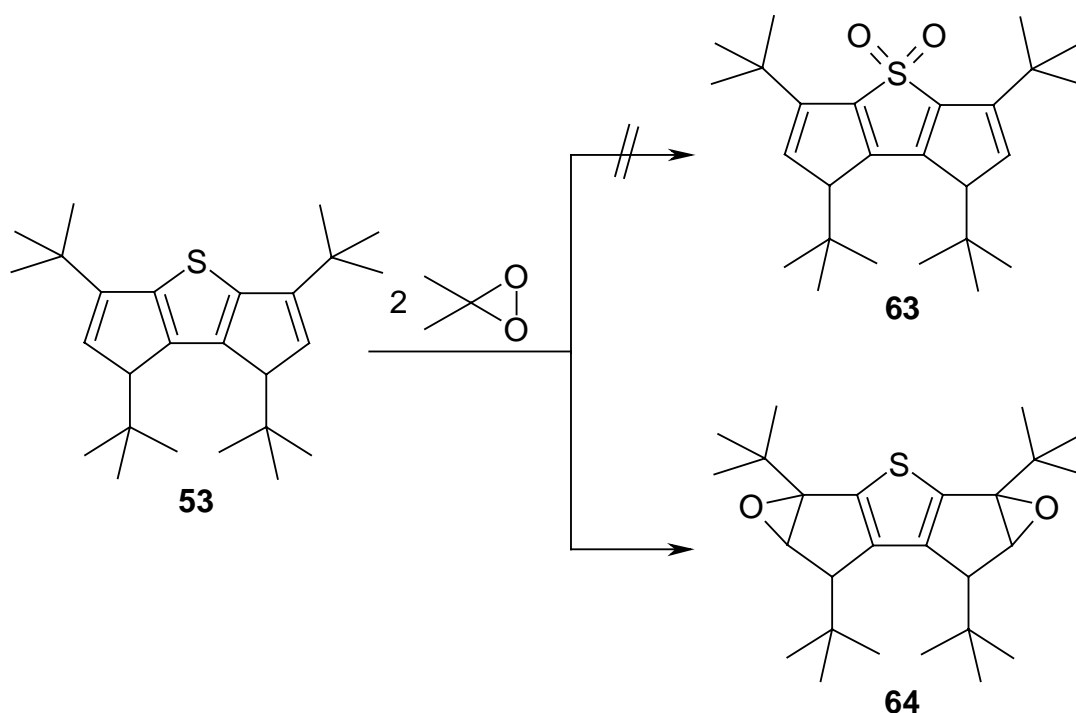
Die Röntgenstrukturanalyse des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (**60**) (Abb. 2) ergibt für die Bindungsabstände der C-C-

Einfachbindungen Werte zwischen $\delta = 1.43$ und 1.54 ppm. Der mittlere Doppelbindungsabstand beträgt $\delta = 1.35$ ppm, was keine signifikante Abweichung von der Geometrie anderer Thiatriquinane wie Thiophenderivat **53**³⁹⁾ und Dihydrothiophenderivat **16** zeigt. Der Torsionswinkel C13-C6-C7-C8 des Sulfons **60** belegt mit 103° , daß die beiden Dieneinheiten gegeneinander verdreht sind. Zudem liegen auch die Kohlenstoffatome C5-C6-C7-C4 des zentralen Heterocyclus von **60**, die einen Winkel von 48° aufspannen, nicht annähernd in einer Ebene, wie im Fall des Thiophenderivats **53**.

Nachdem sich das Dimethyldioxiran als selektives Reagenz zur Oxidation des Dicyclopenta-thiophens **16** zur Darstellung des Sulfoxids **36** und Sulfons **37** bewährt hatte, sollte auch die S-Oxidation des tautomeren 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1,7-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (**53**) möglich sein, zumal Miyahara und Inazu⁶⁹⁾ substituierte Thiophenderivate, wie z. B. **61**, mit Dimethyldioxiran in ihre Sulfone **62** überführen konnten.

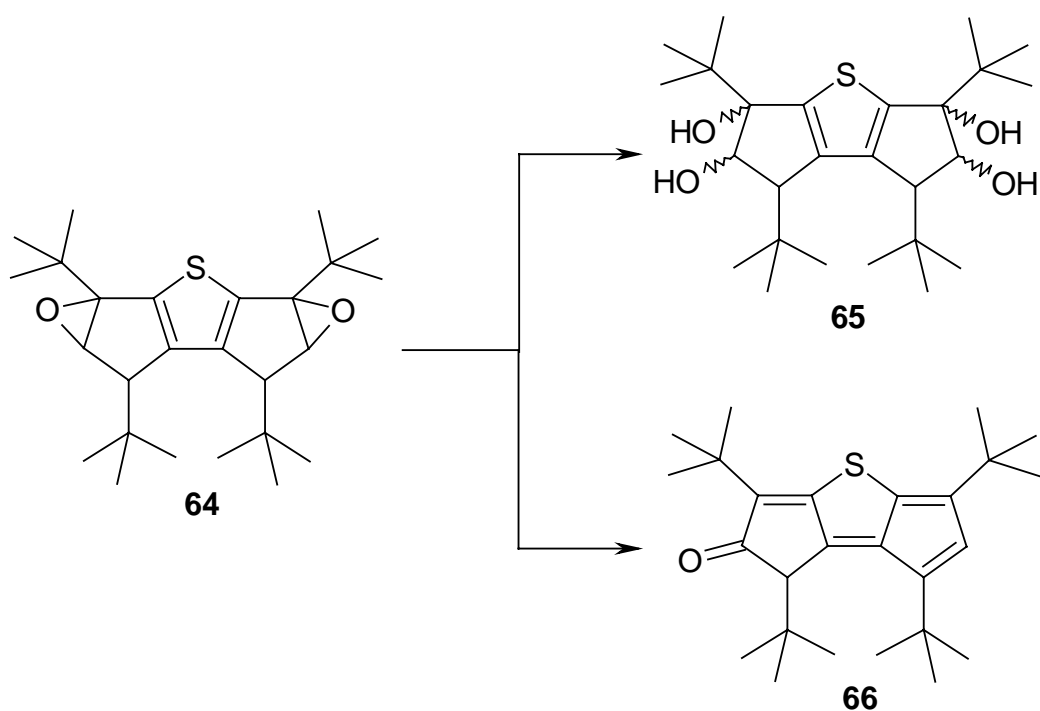


Das Dicyclopenta-thiophen **53** wurde dazu mit dem cyclischen Peroxid im Verhältnis 1:2 **13** unter den zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen umgesetzt.



Entgegen den Erwartungen bildete sich dabei jedoch nicht das Sulfon **63**, sondern vielmehr nur das Diepoxid **64**. Die Struktur des 1,3,4,6-Tetra-*tert*-butyl-1,2,5,6-diepoxy-2,3,4,5-tetrahydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (**64**) belegen vor allem die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren und die massenspektrometrisch ermittelte Molmasse. Eine weitergehende Charakterisierung des Thiophenderivats **64** war aufgrund der Instabilität der Verbindung sowohl in Substanz als auch in Lösung bisher nicht möglich. Die Stereochemie an den Chiralitätszentren konnte daher nicht ermittelt werden.

Eine Zersetzung des Diepoxids **64** ist bereits in dessen ^1H -NMR-Spektrum durch das **14** Auftreten zusätzlicher Resonanzsignale der Zersetzungsprodukte zu beobachten. Weiterhin zeigt das Infrarotspektrum stets eine Hydroxyl- und eine Carbonylbande, die ebenfalls auf die Bildung von Zerfallsprodukten hinweisen, wie z. B. der Thiatriquinane **65** und **66**.



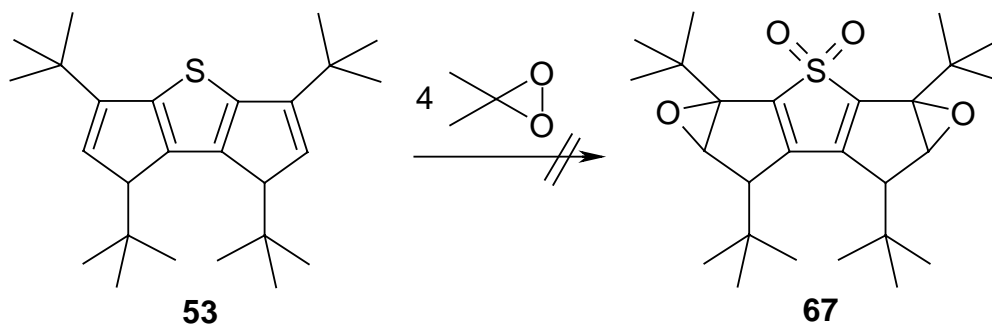
Das Tetrahydro-tetrahydroxy-dicyclopenta-thiophen **65** fiel als farblose Kristalle vom Schmp. 111 °C an. Das Molekulargewicht dieser Verbindung konnte durch ein FD-Massenspektrum, die Anwesenheit der Hydroxylgruppen durch eine im Infrarotspektrum auftretende breite OH-Bande bestätigt werden. Die Resonanzsignale im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **65** bei $\delta = 2.01$ ppm und $\delta = 3.08$ ppm lassen sich anhand von Deuterierungsversuchen und den Integralverhältnissen den vier Hydroxylprotonen in 1,2,5- und 6-Position zuordnen. Da die vier *tert*-Butylgruppen nur zwei Resonanzsignale zeigen, muß es sich bei **65** um ein symmetrisches Molekül handeln. Die Bildung von **65** könnte durch Hydrolyse des Diepoxids **64** erfolgen.

Als weiteres Zersetzungsprodukt des Diepoxids **64** konnte das 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1H-2-oxo-dicyclopenta[b,d]thiophen (**66**) als violettes Öl isoliert werden. Charakteristisch für die Struktur von **66** ist die Carbonylbande im Infrarotspektrum bei 1680 cm^{-1} . Die Carbonylgruppe wird zudem durch das Resonanzsignal des ^{13}C -NMR-Spektrums von C-2 bei $\delta = 202.7$ ppm bestätigt. Die vier Signale der *tert*-Butylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum belegen, daß es sich bei **66** um eine unsymmetrische Verbindung handelt, wobei die Hochfeldverschiebung eines der Signale nach $\delta = 0.98$ ppm auf eine sp^3 -

gebundene *tert*-Butylgruppe hinweist. So liegt z. B. das ^1H -NMR-Signal der am sp^3 -Zentrum im 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1,7-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**53**) befindlichen *tert*-Butylgruppe bei $\delta = 0.93$ ppm.

Neben den Signalen für die *tert*-Butylgruppen weist das ^1H -NMR-Spektrum der Carbonylverbindung **66** Signale für 1-H und 6-H bei $\delta = 3.18$ und 6.40 ppm auf. Diese Daten und die Bestätigung der erwarteten Molmasse durch die massenspektrometrische Untersuchung stützen die Struktur des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1H-2-oxo-dicyclopenta[b,d]thiophens (**66**). Es kann formal aus der Tetrahydroxyverbindung **65** durch Abspaltung von drei Äquivalenten Wasser und anschließende Keto-Enol-Tautomerie gebildet werden.

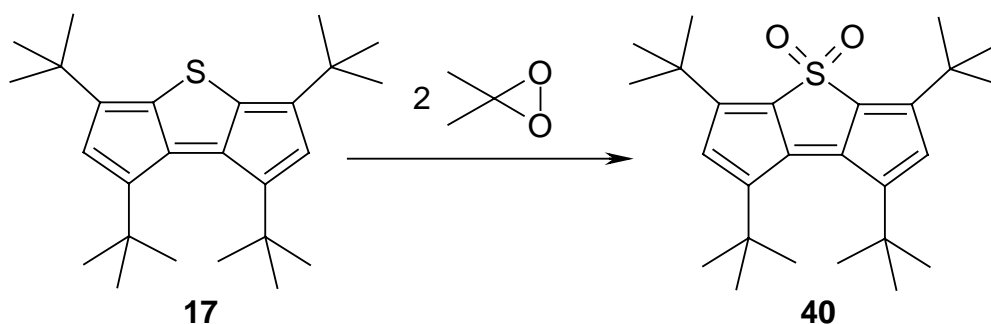
Da die Oxidation des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1,7-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (**53**) mit zwei Äquivalenten Dimethyldioxiran nicht zu dem erwarteten Sulfon **63**, sondern zum Diepoxid **64** führt, wurde versucht, das Dihydro-dicyclopenta[b,d]-thiophenderivat **53** mit vier Äquivalenten Dimethyldioxiran in das Diepoxi-dicyclopenta[b,d]thiophendioxid **67** zu überführen.



Entgegen den Erwartungen konnte dabei das Sulfon **67** jedoch nicht isoliert werden. Es wurde lediglich ein Öl isoliert, dessen ^1H -NMR-Spektrum auf die Bildung eines Produktgemisches hinweist. Dieses ließ sich bislang auf chromatographischem Weg nicht auftrennen.

Um schließlich auch einen Zugang zu dem noch unbekannten Dicyclopenta-**16** [b,d]thiophendioxid **40**^{38,39)} zu eröffnen, wurde auch das Thiophenderivat **17** mit zwei

Äquivalenten Dimethyldioxiran unter den Reaktionsbedingungen, die eine Darstellung des Sulfons **37** aus dem Dihydro-dicyclopenta-thiophen **16** ermöglichten, umgesetzt.



Tatsächlich konnte so erstmals das 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**40**) in quantitativer Ausbeute als rote Kristalle vom Schmp. 153-155 °C erhalten werden. Die Verbindung ist von besonderem Interesse, da sie einen Zugang zum gewünschten tricyclischen Kohlenwasserstoff **18** durch SO₂-Extrusion eröffnen könnte.

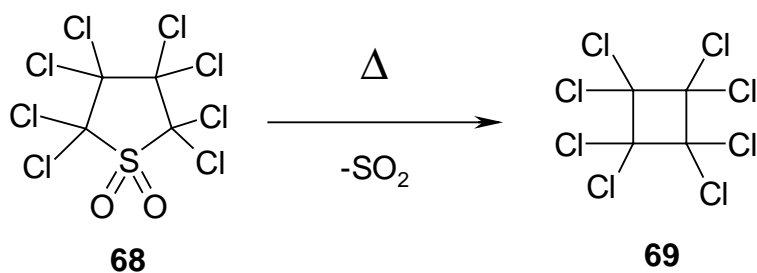
Ein Vergleich der Protonenresonanzspektren des Dicyclopenta-thiophens **17** und des Sulfons **40** läßt eine deutliche Verschiebung des Signals der zwei Ringprotonen des Thiophendioxid-Derivats **40** zu tiefem Feld erkennen. Während im ¹H-NMR-Spektrum des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophens (**17**) das Signal der olefinischen Protonen bei $\delta = 6.08$ ppm erscheint, weist das ¹H-NMR-Spektrum des Sulfons **40** ein Signal bei $\delta = 6.80$ ppm auf. Auch die beiden Resonanzsignale der *tert*-Butylgruppen erfahren einen Tieffeldshift von $\delta = 1.11$ bzw. 1.28 ppm zu $\delta = 1.35$ und 1.37 ppm. Die Struktur von **40** wird neben dem ¹H-NMR-Spektrum auch durch das ¹³C-NMR-Spektrum und das Infrarotspektrum mit zwei SO₂-Valenzschwingungen bei 1360 cm⁻¹ und 1176 cm⁻¹ bestätigt.

2.3 Versuche zur thermischen und photochemischen Extrusion von Schwefelmonoxid und -dioxid bei Thiatriquinan-S-oxiden und -S-dioxiden

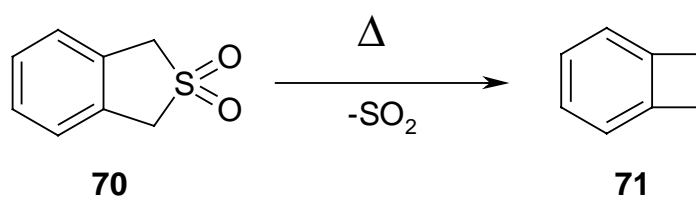
In den letzten Jahrzehnten gewannen Extrusionsreaktionen als eine leistungsfähige Methode zur Darstellung extrem gespannter organischer Moleküle an Bedeutung⁵⁹⁾. Allerdings erwies sich die dafür erforderliche Synthese geeigneter Edukte als schwierig⁷⁰⁾. In der Gruppe der Schwefelheterocyclen wurden jedoch inzwischen einige Synthesewege entwickelt, die eine erfolgreiche Präparation schwefelhaltiger Ausgangsverbindungen für Extrusionsreaktionen ermöglichen. Schwefelverbindungen bewährten sich bei Cycloeliminationen von Schwefeldioxid, die jedoch nicht ebenso leicht erfolgen wie beispielsweise die von molekularem Stickstoff aus N-Heterocyclen.

Im Bereich cyclischer Schwefelverbindungen wurde die Schwefeldioxid-Extrusion bei fünfgliedrigen S-Verbindungen bisher am intensivsten untersucht⁷¹⁾. In vielen Fällen ist bei diesen die treibende Kraft der SO₂-Extrusion eine Verminderung der Ringspannung, z. B. durch Ringöffnung. So zerfallen Sulfolane in Alkene und Schwefeldioxid⁷²⁾.

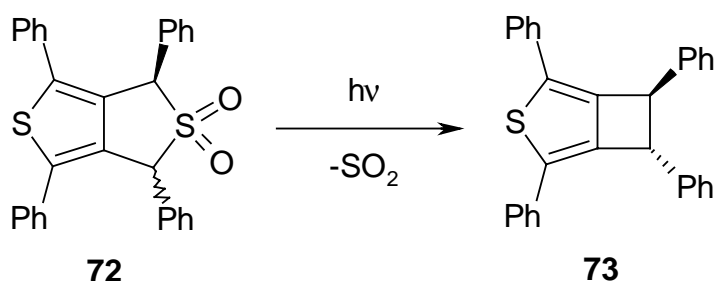
Im Gegensatz dazu sind aber auch Cycloreversionen von Schwefel bekannt, bei denen unter Erhöhung der Ringspannung Cyclobutansysteme gebildet werden. Z. B. wurde bei der thermischen SO₂-Extrusion von Octa-chlorsulfolan (**68**) die Bildung des Octachlorcyclobutans (**69**) beobachtet⁷³⁾.



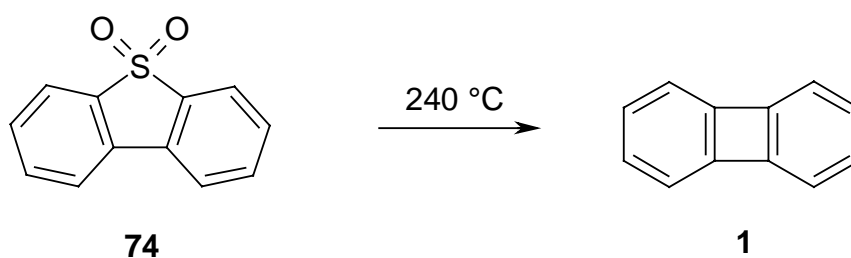
Entsprechend liefern Sulfolene bei Schwefeldioxid-Extrusionen Cyclobutenderivate. Cava und Deana⁷⁴⁾ gelang die Darstellung des Benzocyclobutens (**71**) durch Pyrolyse des 1,3-Dihydrobenzo[c]thiophendioxids (**70**) bei 500 °C in 60 %iger Ausbeute.



Neben diesen Thermolysereaktionen sind auch entsprechende photochemische Schwefeldioxid-Extrusionen, z. B. bei Dihydrothiophendioxid-Derivaten, bekannt. So wird durch Bestrahlung des Thiopheno[c]sulfolens **72** das Cyclobutathiophen **73** in 60-70 %iger Ausbeute erhalten⁷⁵⁾.

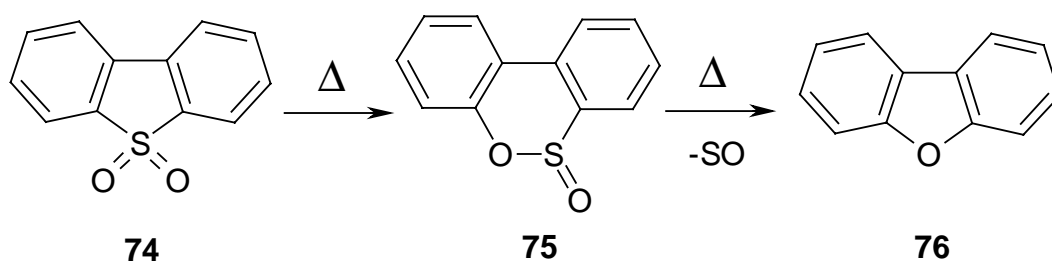


Auch bei Thiophendioxiden wurden SO_2 -Extrusionen unter Ausbildung von Cyclobutan-Derivaten beobachtet⁷⁶⁾. So entsteht nach Suhr und Henne⁷⁷⁾ Biphenylen (**1**) durch Thermolyse des Dibenzothiophendioxids (**74**) bei 240°C in 47 %iger Ausbeute.



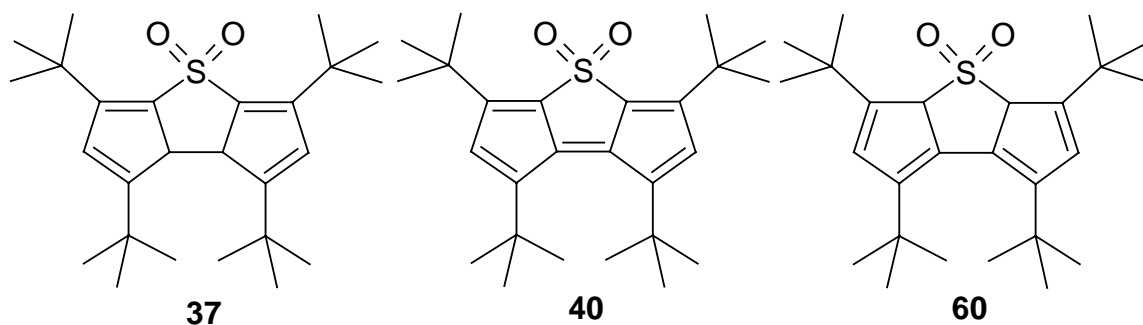
Oftmals gehen Thiophendioxide allerdings leichter Diels-Alder-Reaktionen ein, als daß eine Abspaltung von Schwefeldioxid stattfindet⁷¹⁾. Die Cycloeliminierung von SO_2 vollzieht sich dann erst im gebildeten Diels-Alder-Produkt⁵⁹⁾.

Andererseits führt z. B. die Thermolyse des Dibenzothiophendioxids (**74**) bei 700 °C zu einer Ringerweiterung zum Sultin **75**, das nachfolgend durch Schwefelmonoxid-Abspaltung zu Dibenzofuran (**76**) in 80 %iger Ausbeute reagiert⁷⁸⁾.

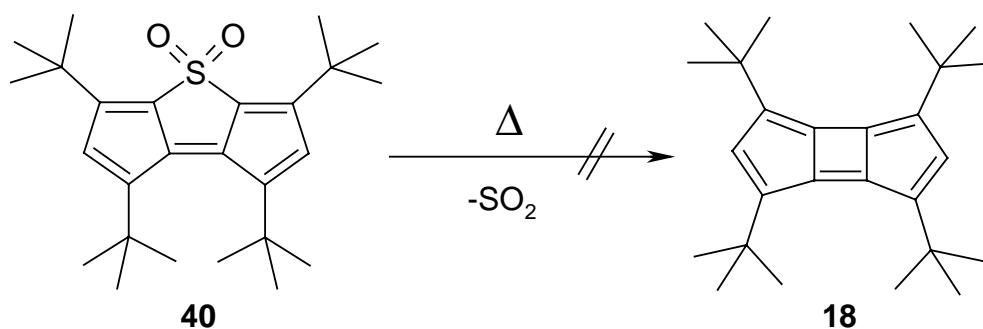


Neben einer Bildung von Furanderivaten wie **76** sind Pyrolysen von Benzothiophendioxiden bekannt, die auch über Sultinzwischenstufen, allerdings unter Abspaltung von Kohlendioxid, zu den entsprechenden Thietinen führen⁷⁹⁾.

Mit den in Kapitel 2.2 beschriebenen Synthesen der Sulfone **37**, **40** und **60** standen potentielle Ausgangsverbindungen für eine Darstellung des Cyclobuta-dicyclopentens **18** durch Extrusion von Schwefeldioxid zur Verfügung.



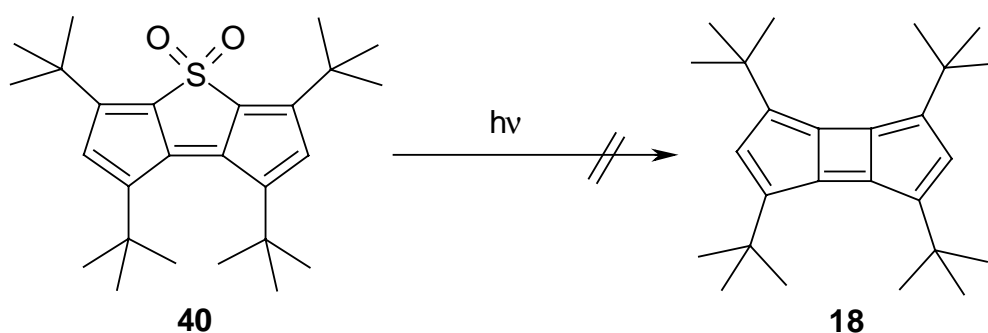
Mit diesen sollten Versuche sowohl zur thermischen als auch photochemischen SO_2 -**17a** Cycloreversion unternommen werden. Hierzu wurde zunächst das 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**40**) in einer Pyrolyseapparatur (Beschreibung der Apparatur s. Versuch 17) bei 10^{-2} mbar verdampft und mit Hilfe eines Argonstroms durch ein auf 500 °C erhitztes Quarzrohr geleitet.



Entgegen den Erwartungen ließ sich jedoch bei diesem Pyrolyseversuch außer Zersetzungsprodukten des eingesetzten Sulfons **40** kein definiertes Produkt aus der kondensierten Phase isolieren. Auch der Thermolyserückstand lieferte bei dünnschichtchromatographischer Untersuchung keinen Hinweis auf eine Bildung des gewünschten Cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopentens **18**.

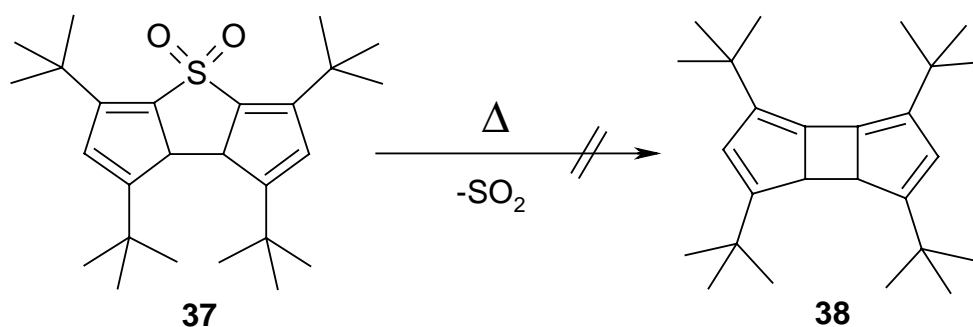
Bereits bekannte Thermolysen von Thiophendioxiden lehren, daß in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen entweder eine Bildung der Cyclobutanderivate oder anderer Produkte wie z. B. von Furanderivaten zu beobachten ist^{74,80}). Daher wurde in weiteren Versuchen zur SO₂-Extrusion von **40** der Druck bis auf 10⁻⁴ mbar reduziert und die Temperatur des Quarzrohres im Bereich zwischen 500 und 650 °C variiert. Auch dabei erfolgte jedoch weder eine Bildung des gewünschten Tricyclus **18** noch konnte die in der Literatur beschriebene Bildung eines Furanderivats beobachtet werden.

Nach diesem Befund sollte eine Schwefeldioxid-Extrusion durch Bestrahlung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (**40**) erprobt werden. Dazu wurde **40** sowohl in Benzol als auch in Toluol mehrere Tage mit einer Quecksilbertauchlampe bestrahlt.

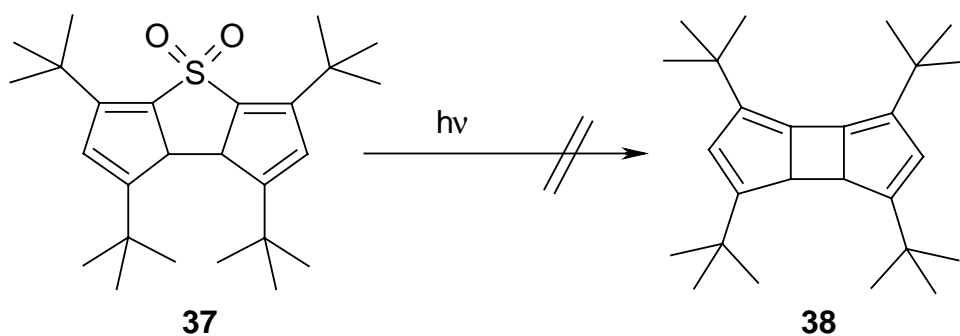


Das erwartete 1,3,4,6-Tetra-*tert*-butyl-cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopenten (**18**) konnte jedoch auch dabei nicht erhalten werden.

Nachdem eine Überführung des Sulfons **40** in das Cyclobuta-dicyclopenten **18** weder thermisch noch photochemisch gelang, war es von Interesse, analoge Versuche zur SO₂-Extrusion mit den Dihydrothiophenen **37** oder **60** durchzuführen, um zum Dihydro-**18a** cyclobuta-dicyclopenten **38** zu gelangen. Dazu wurden zunächst Pyrolysen des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (**37**) unter analogen Bedingungen wie zuvor beschrieben durchgeführt.

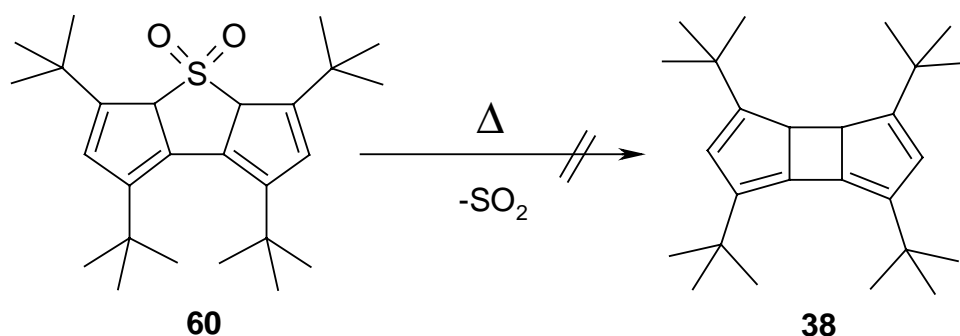


Entgegen den Erwartungen lieferten diese jedoch ebenfalls keinen Hinweis auf eine Bildung des Dihydro-cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopentens **38**. Auch Versuche zur Photolyse **18b** des Dihydrothiophendioxids **37** in Toluol blieben erfolglos.



Die während der Bestrahlung des Dihydrothiophendioxids **37** angefertigten Dünnschichtchromatogramme zeigten neben fortschreitender Zersetzung des Edukts keine weitere definierte Zone.

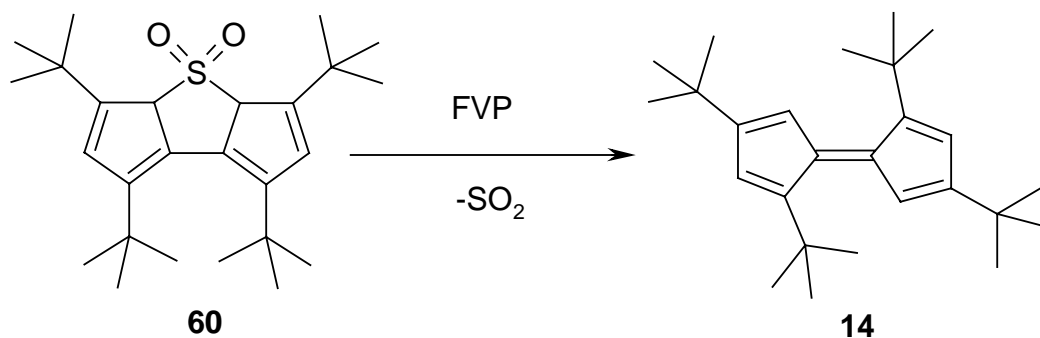
Um trotzdem zum 1,3,4,6-Tetra-*tert*-butyl-3a,3b-dihydro-cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopenten (**38**) zu gelangen, lag es nahe, auch Versuche zur Schwefeldioxid-Extrusion mit dem Tautomer **60** des 7a,7b-Dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids **37** durchzuführen, zumal bereits bei der massenspektrometrischen Untersuchung des Thiatriquinans **60** ($M = 416$) ein Signal bei $m/z = 352$ beobachtet werden konnte, das eine Abspaltung von Schwefeldioxid unter Pyrolysebedingungen vermuten ließ.



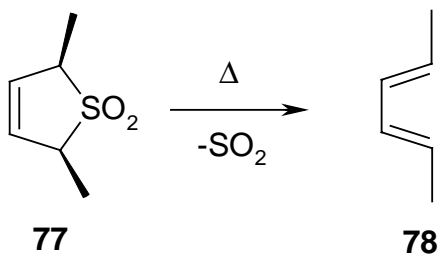
19a Beim Erhitzen des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (**60**) in einer Pyrolyseapparatur auf 600 °C konnte aus dem Kondensat nach Chromatographie an Aluminiumoxid mit *n*-Hexan eine braune Zone isoliert werden. Diese zeigte bei Verwendung unpolarer Lösungsmittel einen gegenüber dem Edukt **60** deutlich höheren R_F -Wert im Dünnschichtchromatogramm, was auf eine Abspaltung der polaren SO_2 -Gruppe schließen ließ. Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte Spuren eines

braunen Öls, dessen Massenspektrum jedoch nur auf ein Produktgemisch hinwies. Aufgrund der sehr geringen Substanzmenge war eine nähere Charakterisierung oder weitere Auftrennung nicht möglich.

Um zu prüfen, ob sich das 3a,4a-Dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid **60** eventuell durch Flashvakuumpyrolyse (FVP) oberhalb von 600 °C in das Cyclobuta-dicyclopenten **38** überführen läßt, wurden weitere Versuche zur SO₂-Extrusion in einer Standardpyrolyseapparatur⁸¹⁾ in Zusammenarbeit mit Hopf⁸²⁾ durchgeführt. Dabei konnte bei einer Reaktionstemperatur von 700 °C jedoch lediglich die Bildung des bereits bekannten *tert*-butyl-substituierten Pentafulvalens **14**^{18,35)} in bis zu 80 %iger Ausbeute nachgewiesen werden.

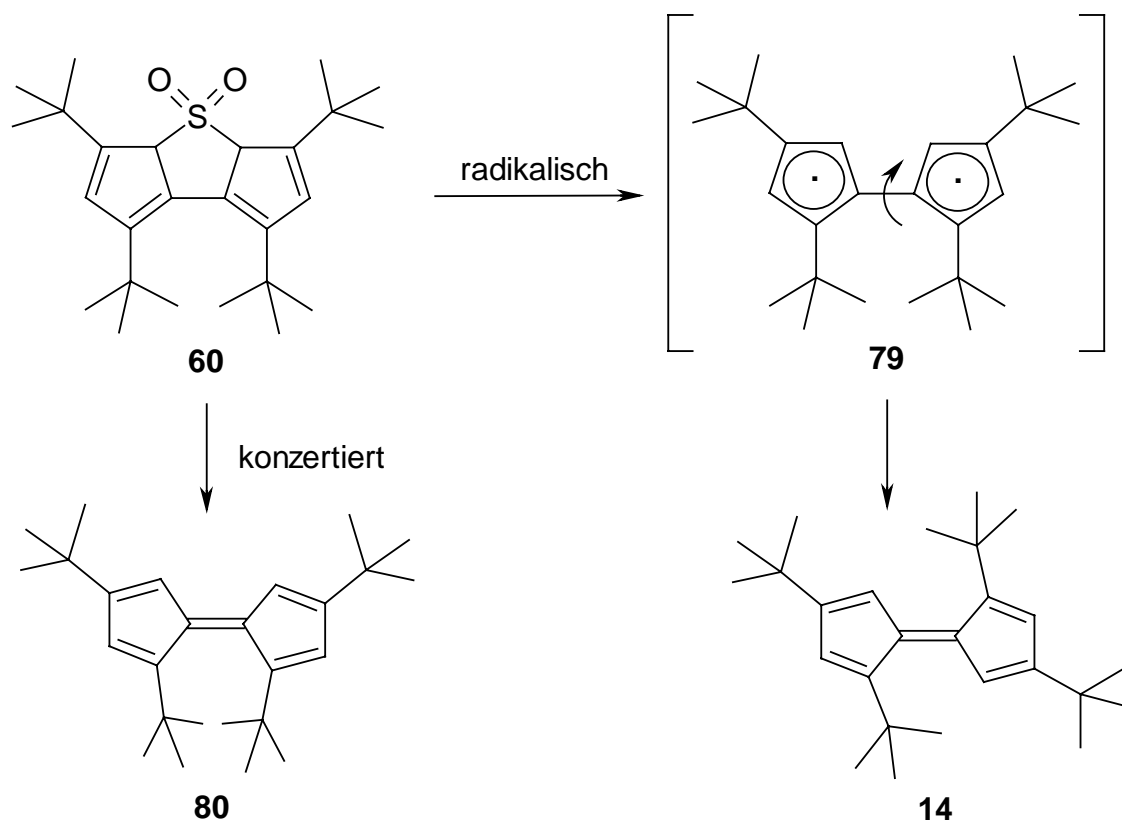


Danach reagiert das tricyclische Sulfon **60** unter Pyrolysebedingungen formal als Sulfolen. Wie bereits erwähnt, ist von diesen bekannt, daß sie unter Thermolysebedingungen durch Schwefeldioxid-Extrusion 1,3-Diene liefern.



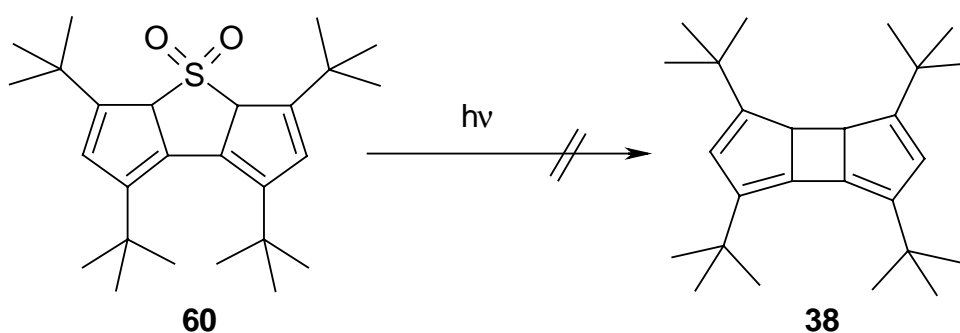
Extrusionsreaktionen von 3-Sulfolenen, wie z. B. die Thermolyse des 2,5-Dihydro-2,5-dimethyl-thiophendioxids (**77**) zum Hexadien **78**⁸³⁾, sind Retro-Diels-Alder-Reaktionen, die stereospezifisch verlaufen.

Die Bildung des Thermolyseprodukts **14** lässt jedoch auf einen radikalischen Reaktionsmechanismus schließen. Nur bei Ausbildung eines Diradikals **79** durch Schwefeldioxid-Extrusion ist eine Rotation um die zentrale C-C-Bindung möglich und führt nach intramolekularer Rekombination des Diradikals **79** zum spannungsfreien (E)-Pentafulvalen **14**. Demgegenüber würde bei einem konzertierten Reaktionsmechanismus das sterisch ungünstigere und bislang unbekannte (Z)-Tetra-*tert*-butylpentafulvalen **80** gebildet.



Radikalische Mechanismen für die SO_2 -Extrusion aus Sulfolenen wurden bereits in der Literatur diskutiert und experimentell bei Bestrahlungsversuchen nachgewiesen⁸⁴⁾.

Da die Thermolyse des 3a,4a-Dihydrothiophendioxids **60** nur zum 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butylpentafulvalen (**14**) führte, sollte geprüft werden, ob eventuell durch eine photochemisch induzierte Schwefeldioxid-Extrusion von **60** der tricyclische Kohlenwasserstoff **18** zugänglich ist. Hierzu wurde das in Toluol gelöste Sulfon **60** mehrere Tage mit einer Quecksilbertauchlampe bestrahlt.

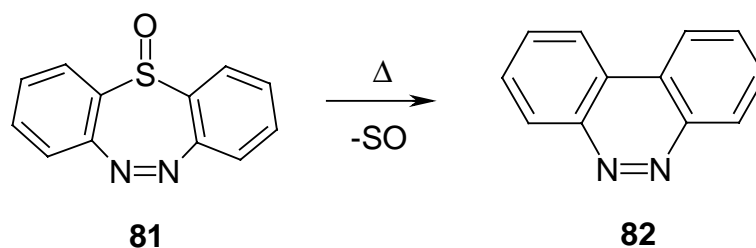


Dünnschichtchromatogramme während des Photolyseversuchs lieferten jedoch keinen Hinweis auf eine Bildung des erwarteten Tricyclus **38**.

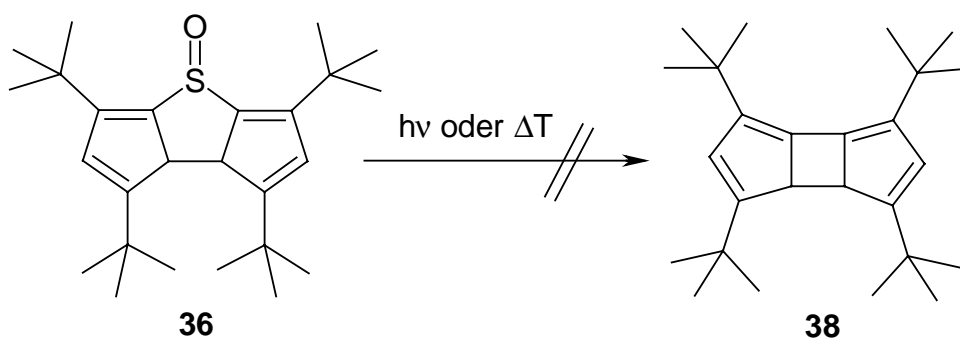
Da bei den beschriebenen Versuchen eine Darstellung des Cyclobuta-dicyclopentens **38** aus den tricyclischen Dihydro-thiophendioxiden **37** und **60** durch SO_2 -Extrusion nicht gelang, sollte versucht werden, den bislang unbekannten Kohlenwasserstoff **18** durch SO-Extrusion aus dem 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4-oxid (**36**) zu generieren.

Versuche zur Schwefelmonoxid- bzw. Schwefeldioxid-Extrusion bei Thiophen- und Thiepin-Derivaten von Stark und Duke⁸⁵⁾ zeigten, daß eine Pyrolyse von SO gegenüber der von SO_2 begünstigt ist. Paine und Warkentin⁸⁶⁾ bestätigten dies mit Hilfe thermodynamischer Berechnungen.

Tatsächlich konnten konjugierte π -Elektronensysteme durch SO-Extrusionen von Vinyl- oder Arylsulfoxiden erhalten werden. So liefert z. B. das Dibenzo[b,f]thiadiazepin-1-oxid (**81**) durch Erhitzen sowohl in Substanz als auch in Lösung das Benzocinnolin **82**⁸⁷⁾.



In Analogie dazu wurde das Thiaphenoxid **36** in Toluol zum Sieden erhitzt und darüber hinaus Versuche zur Thermolyse in Substanz bei 10^{-4} mbar in einem Temperaturbereich zwischen 300 und 650 °C durchgeführt. Außerdem wurde das Sulfoxid **36** mit einer Quecksilbertauchlampe in Toluol bestrahlt.

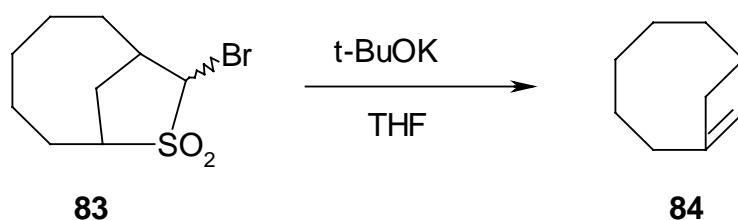


Entgegen den Erwartungen führten jedoch weder die Pyrolyseversuche, trotz Variation der Reaktionsbedingungen, noch die photochemischen SO-Extrusionsversuche zu definierten Reaktionsprodukten. Die Kernresonanzspektren der Thermolyserückstände lieferten keinen Hinweis auf eine Bildung des gewünschten Cyclobuta[1,2:3,4]-dicyclopentens **38**. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen während der Bestrahlung wiesen auf eine langsame Zersetzung des eingesetzten Sulfoxids **36** hin.

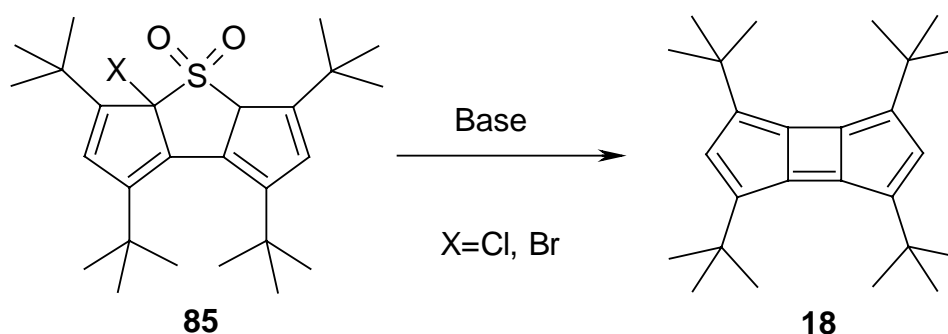
Da sich keins der beschriebenen Thiatriquinan-S-oxide bzw. -S-dioxide in den tricyclischen Kohlenwasserstoff **18** oder dessen Dihydroderivat **38** durch eine thermisch oder photochemisch induzierte Extrusionsreaktion überführen ließ, wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet. Die Bildung des Tetra-*tert*-butylpentafulvalens **14** bei der Pyrolyse des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (**60**) regte jedoch dazu an, für die Cycloeliminierung der Sulfongruppe von **60** unterschiedliche Methoden zu erproben.

2.4 Versuche zur Darstellung des 1,3,4,6-Tetra-*tert*-butyl-cyclobuta[1,2:3,4]-dicyclopentens (**18**) durch Schwefeldioxid-Eliminierung aus 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**60**)

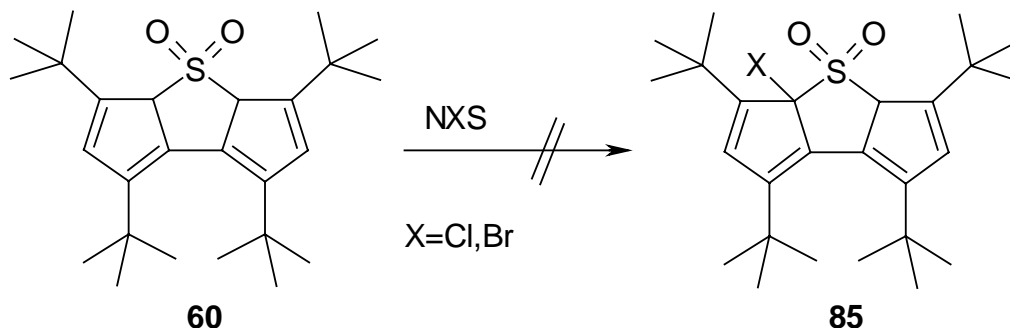
Die intramolekulare C-C-Bindungsknüpfung durch Schwefeldioxid-Eliminierung ist bei Sulfonen mit α -H-Atomen literaturbekannt⁵⁸⁾. Neben zahlreichen Reaktionen für β -substituierte Sulfone, wie z. B. der Julia-Olefinierung mit β -Hydroxy-sulfonen, bewährte sich die Ramberg-Bäcklund-Reaktion für α -halogenierte Sulfone. Dabei werden zunächst gespannte Episulfone gebildet, die in einigen Fällen isoliert werden konnten⁸⁸⁾. Ramberg-Bäcklund-Reaktionen treten nicht nur bei offenkettigen Sulfonen auf, sondern wurden auch bei kleinen Ringssystemen beobachtet, obwohl das hierbei als Zwischenstufe gebildete bicyclische Episulfon extrem gespannt ist. Auch Ringkontraktionen verschiedenartiger Thiophendioxide zu Cyclobutenen durch Schwefeldioxid-Eliminierung wurden beschrieben⁸⁹⁾. So konnten Becker und Labhart⁹⁰⁾ das α -Bromsulfon **83** mit Kalium-*tert*-butanolat in das Cyclobutenderivat **84** überführen.



Da das 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**60**) sowohl ein α - als auch α' -H-Atom enthält, lag es nahe, dieses in das Halogensulfon **85** zu überführen und aus diesem durch eine Ramberg-Bäcklund-Reaktion den Tricyclus **18** zu generieren.

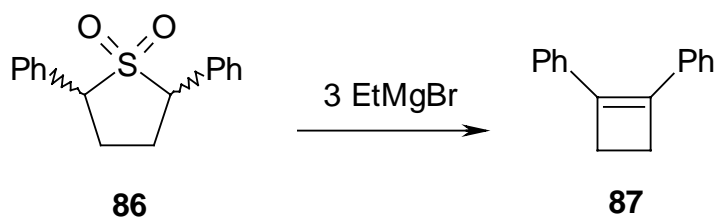


Zur Darstellung des in Allylstellung halogenierten Sulfons **85** wurde das Dihydrothiophendioxid **60** mit N-Chlorsuccinimid bzw. mit N-Bromsuccinimid in verschiedenen Lösungsmitteln umgesetzt.

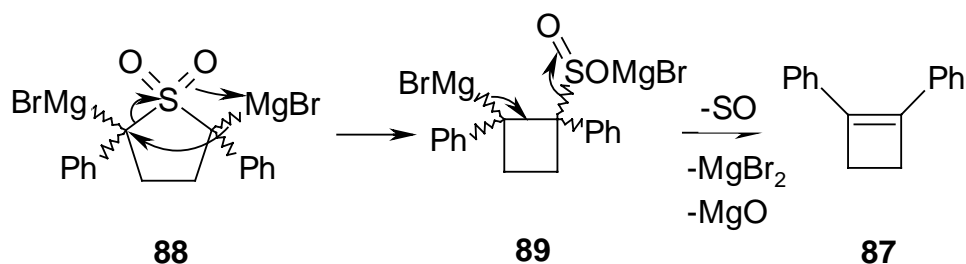


Entgegen den Erwartungen erfolgte dabei jedoch keine Halogenierung des Edukts **60**. Offenbar verhindern die raumerfüllenden *tert*-Butylsubstituenten sowie die Sulfongruppe eine Halogenierung des 3a,4a-Dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids **60**.

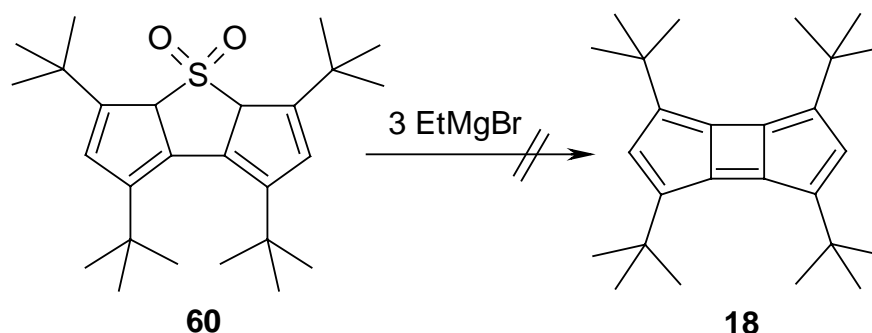
Eine weitere Möglichkeit zur SO₂-Eliminierung unter Ausbildung einer C-C-Doppelbindung bieten Reaktionen von Sulfonen mit Grignardreagenzien. So gelang Zielske und Dodson⁹¹⁾ die Darstellung des 1,2-Diphenylcyclobutens (**87**) durch Umsetzung des 2,5-Diphenyl-tetrahydro-thiophendioxids (**86**) mit einem Überschuß Ethylmagnesiumbromid.



Nach mechanistischen Betrachtungen von Dodson et al.⁹²⁾ ist zu vermuten, daß bei dieser Reaktion zunächst die Bis-Magnesiumverbindung **88** gebildet wird, die durch Umlagerung das Cyclobutansulfinat **89** liefert, welches unter Abspaltung von Magnesiumbromid, Magnesiumoxid und Schwefelmonoxid zum Cyclobuten **87** reagiert.

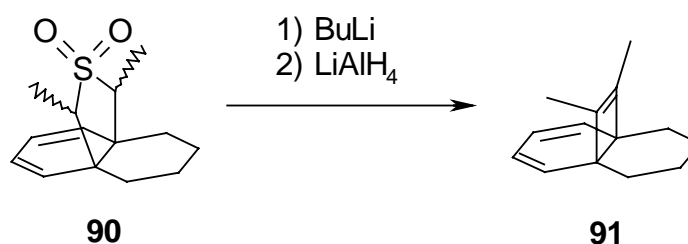


In Analogie zu den Reaktionsbedingungen bei der Darstellung des 1,2-Diphenyl-
22 cyclobutens (**87**) wurde das Dihydrothiophen **60** in Toluol mit drei Äquivalenten Ethylmagnesiumbromid umgesetzt.



Auch dabei konnte jedoch das 1,3,4,6-Tetra-*tert*-butyl-cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopenten (**18**) nicht erhalten werden, obwohl das Edukt nach dünnschichtchromatographischen Untersuchungen vollständig abreagiert hatte. Mit *n*-Hexan wurde eine vorlaufende Zone beobachtet, die aufgrund des R_f -Werts auf die Bildung eines Kohlenwasserstoffs schließen ließ. Nach Chromatographie an Aluminiumoxid B II-III und Entfernen des Lösungsmittels lieferte das verbleibende gelbbraune Öl jedoch keinen Hinweis auf das Zielmolekül. Sowohl das ^1H -NMR- als auch das Massenspektrum wiesen vielmehr auf die Bildung eines Produktgemisches hin, das bislang nicht aufgetrennt werden konnte.

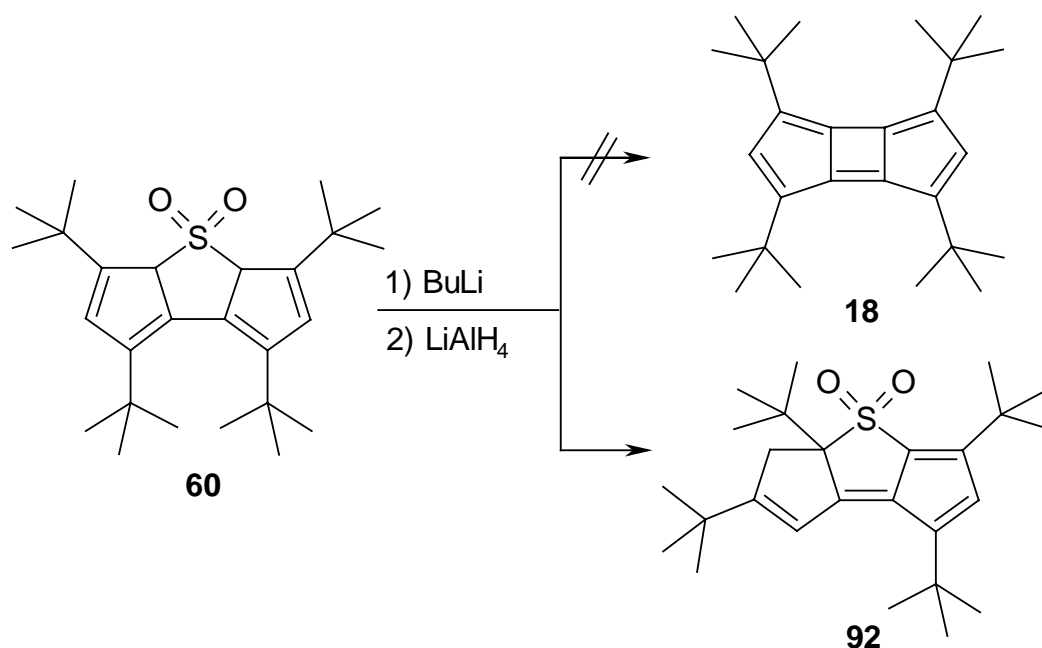
Eine andere Möglichkeit zur Darstellung von Cyclobuten-Derivaten aus α,α' -Dihydrothiophendioxiden besteht in deren Deprotonierung mit Basen und anschließender Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid⁹³⁾. So kann nach Photis und Paquette⁹⁴⁾ DimethylthiaproPELLandioxid **90** in 54 %iger Ausbeute in das Propellantrien **91** übergeführt werden.



Bemerkenswert ist dabei der Einfluß der Methylsubstituenten in α, α' -Stellung des Sulfons **90** auf die Produktbildung. Durch sterische Abschirmung der Sulfongruppe wird eine als Konkurrenzreaktion auftretende Reduktion des Sulfons zum Sulfid unterdrückt, die ohne Alkylsubstituenten zu beobachten ist⁹⁵⁾. Bei einfach α -alkylierten Sulfonen führt die Reaktion zu geringeren Ausbeuten der entsprechenden Cyclobuten-Derivate. Ein schlüssiger Reaktionsmechanismus für die reduktive Ringkontraktion von Anionen α, α' -disubstituierter Sulfone mit Lithiumaluminiumhydrid wird in der Literatur nicht vorgeschlagen.

Eine Übertragung der beschriebenen Synthesemethode auf das 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**60**) schien aussichtsreich, da die Sulfongruppe durch die anellierten Cyclopentadien-Teilstücke und die *tert*-Butylsubstituenten sterisch abgeschirmt ist und damit ein Substituenteneffekt wie bei der Schwefeldioxid-Eliminierung von **90** zu erwarten war.

Zur Erprobung dieser Methode wurde das Dihydrothiophen **60** in Dioxan zunächst mit **23** *n*-Butyllithium deprotoniert⁹⁶⁾ und anschließend mit einer Suspension von drei Äquivalenten Lithiumaluminiumhydrid in Dioxan bei Raumtemperatur umgesetzt.



Nach wäßriger Aufarbeitung und Chromatographie konnte jedoch wiederum nicht der erwartete Tricyclus **18**, sondern nur ein Isomer des Edukts als orangerote Kristalle vom Schmp. 190 °C in 45 %iger Ausbeute isoliert werden. Nach den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sowie dem Massenspektrum dürfte diesem die Struktur des 1,3,4a,6-Tetra-*tert*-butyl-4a,5-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (**92**) zukommen. Für die Bildung von **92** konnte bislang keine plausible Reaktionssequenz formuliert werden.

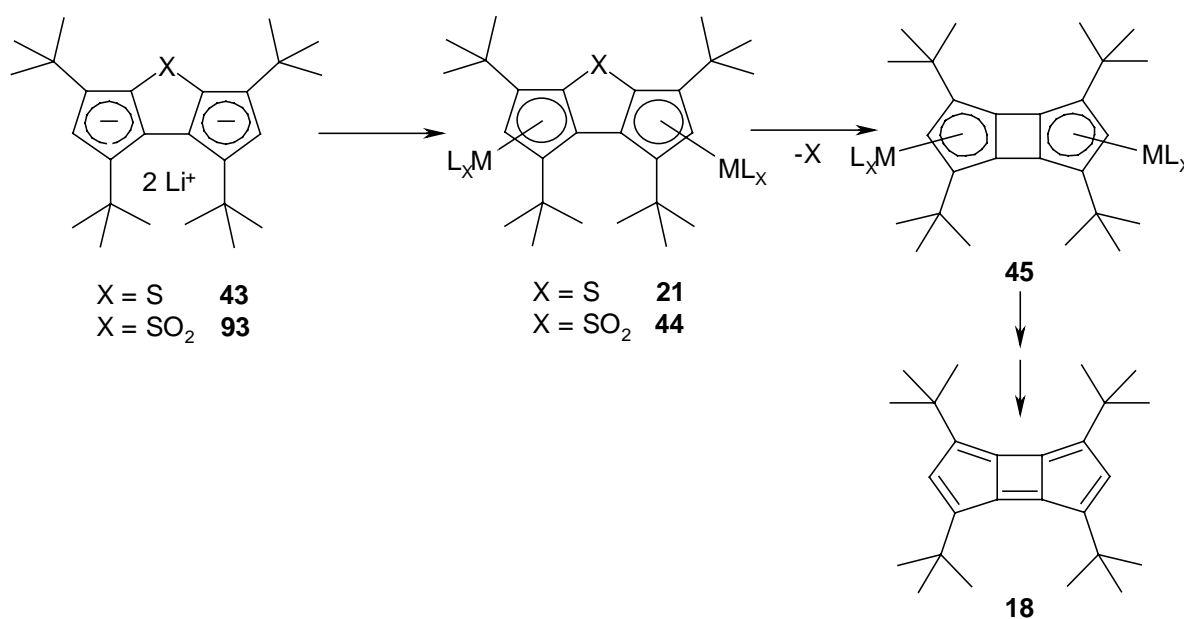
Nachdem alle Versuche zur Ringverengung des Dihydrothiophendioxids **60** zu **18** erfolglos blieben, wurde auf weitere Untersuchungen zur Schwefeldioxid-Eliminierung des Sulfons **60** verzichtet.

Da zu erwarten war, daß auch der durch *tert*-Butylsubstituenten kinetisch stabilisierte Triclus **18** unbeständig ist, sollte versucht werden, durch Einsatz geeigneter Übergangsmetallkomplexe eine zusätzliche Stabilisierung des Zielmoleküls **18** zu bewirken.

2.5 Versuche zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexen des Thiatriquinansystems

Die Koordination ungesättigter Verbindungen an Metallatome ist oftmals mit einer drastischen Änderung der Eigenschaften der komplexierten Spezies verbunden⁹⁷⁾. Dabei zeichnen sich Komplexe mit π -gebundenen Cyclopentadienylliganden durch eine bemerkenswerte Stabilität aus. Dies könnte eine Darstellung von zweikernigen Komplexen **45** des tricyclischen Kohlenwasserstoffs **18** ermöglichen.

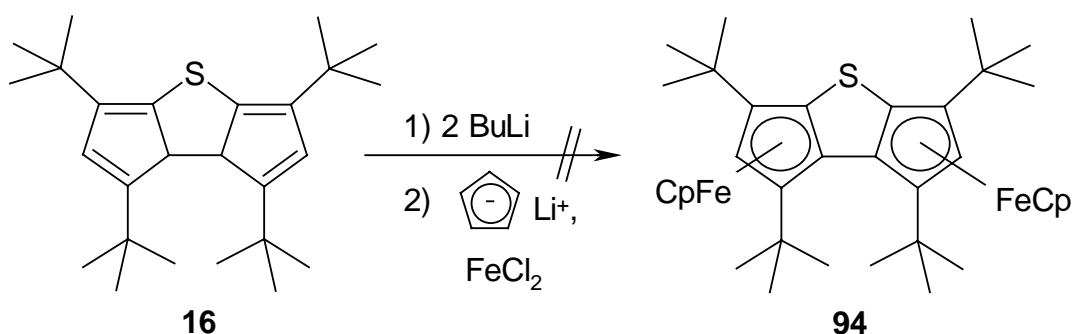
Daher sollten Versuche zur Komplexierung der Dianionen **43** und **93** unternommen werden. Die dabei zu erwartenden Übergangsmetallkomplexe **21** bzw. **44** könnten durch Extrusionsreaktionen eventuell in den Tricyclus **45** übergeführt werden. Eine anschließende oxidative Dekomplexierung sollte dann einen Zugang zum gewünschten 10π -Elektronensystem **18** ermöglichen.



Übergangsmetallkomplexe vom Typ **21** und **24** sollten ähnlich aromaten-anellierten Thiophenderivaten⁷⁴⁻⁷⁷⁾ zu SO_2 -Extrusionen befähigt sein.

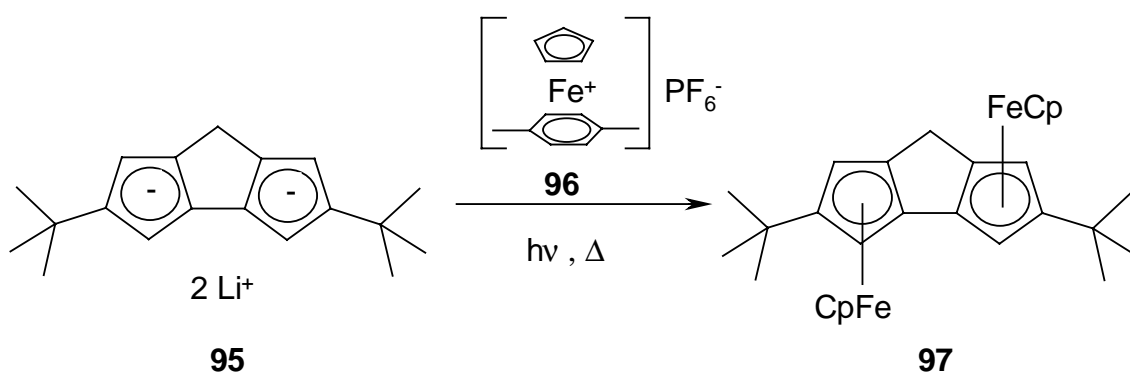
2.5.1 Versuche zur Überführung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (**16**) in Übergangsmetallkomplexe

Zunächst wurden Versuche zur Überführung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (**16**) in Übergangsmetallkomplexe unternommen. Bereits Reußwig³⁹⁾ versuchte dieses nach zweifacher Deprotonierung durch Umsetzung mit Eisen(II)chlorid in Anwesenheit von Lithiumcyclopentadienid in den zweikernigen Eisenkomplex **94** zu überführen.

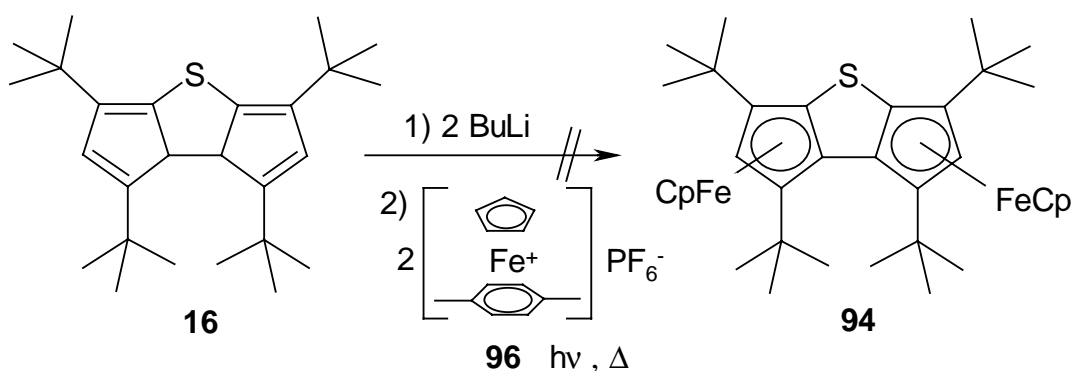


Anstelle von **94** konnte dabei jedoch neben Ferrocen lediglich das 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen (**17**), welches durch eine Oxidation des Dilithiumsalzes **43** entstand, isoliert werden.

Eine aussichtsreichere Methode zur Übertragung eines Cyclopentadienyl-eisenfragments auf **16** schien in einem Ligandenaustausch mit $\eta^6(\text{p-Xylol})-\eta^5(\text{cyclopentadienyl})\text{eisen(II)-hexafluorophosphat}$ (**96**) zu bestehen⁹⁸⁾. Bierwirth⁹⁹⁾ zeigte, daß durch Bestrahlung einer Mischung des Dilithiumsalzes **95** und des Eisencyclopentadienidüberträgers **96** der zweikernige Komplex **97** erhalten werden kann.



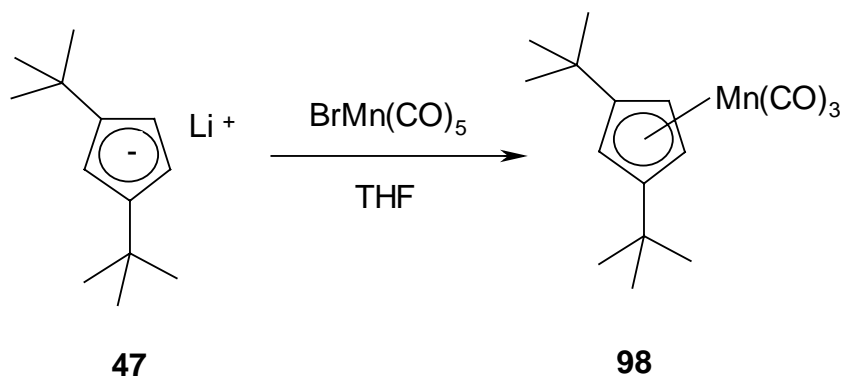
In Analogie dazu wurde das 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta-**24** [b,d]thiophen (**16**) zunächst mit *n*-Butyllithium zweifach deprotoniert und anschließend nach Zusatz von zwei Äquivalenten des Eisenkomplexes **96** bei Rückflußtemperatur mehrere Stunden mit einer Photolampe bestrahlt.



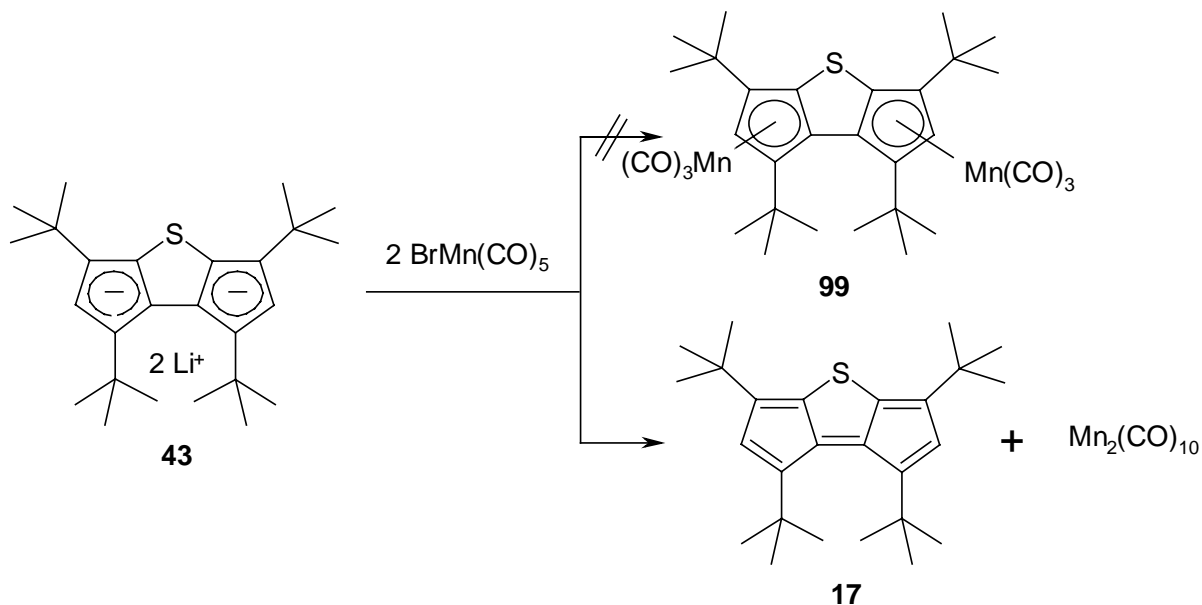
Entgegen den Erwartungen konnte dabei der zweikernige Eisenkomplex **94** nicht gewonnen werden. Seine Bildung könnte sowohl durch die gegenüber dem Triquinan **95** stärkere sterische Hinderung durch die vier *tert*-Butylgruppen des Dicyclopentathiophens **16** als auch durch eine Wechselwirkung des elektrophilen Eisenreagenzes mit dem nukleophilen Schwefel verhindert werden. Nach wäßriger Aufarbeitung konnten neben einem undefinierbaren Produktgemisch lediglich geringe Mengen des Edukts **16** isoliert werden.

Mangankomplexe von Cyclopentadienen sind durch Reaktionen von deren Anionen mit Pentacarbonylbrommangan zugänglich³⁸⁾. So konnte z. B. das Lithium-1,3-di-*tert*-butyl-

cylopentadienid (**47**) mit Pentacarbonylbrommangan in das Tricarbonyl- η^5 (1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)mangan (**98**) übergeführt werden³⁸⁾.



Um den Mangankomplex **99** darzustellen, wurde in Anlehnung an die Synthese des Komplexes **98** das Dilithiumsalz **43** des Dihydrothiophenderivats **16** mit Pentacarbonylbrommangan umgesetzt.

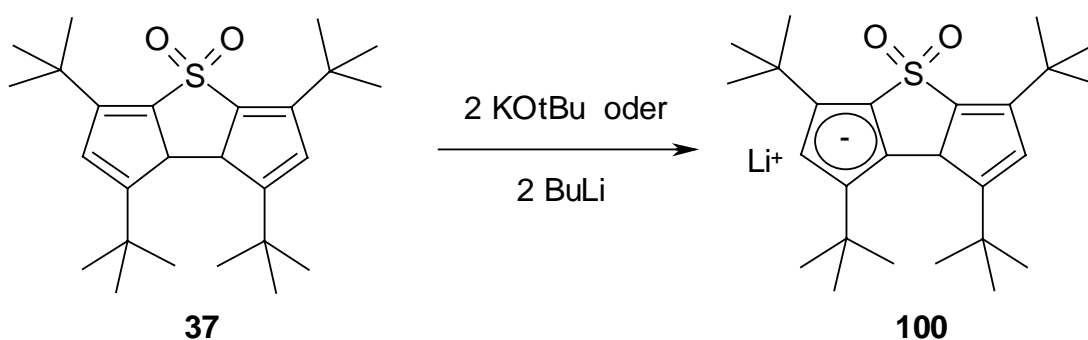


Wider Erwarten konnte jedoch auch dabei der Bis(cyclopentadienyl-tricarbonyl)-mangankomplex **99** nicht erhalten werden. Vielmehr bildeten sich in einem Redoxprozeß zu über 90 % Decacarbonyldimangan und 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]-thiophen (**17**). Offenbar läßt sich das Dilithiumsalz **43** außerordentlich leicht oxidieren und entzieht sich somit einer Komplexbildung.

Nach diesen erfolglosen Versuchen zur Überführung des Dihydro-dicyclopenta-thiophens **16** in Übergangsmetallkomplexe war es naheliegend, analoge Untersuchungen mit dem Sulfon **37** durchzuführen, da dabei mögliche Wechselwirkungen des eingesetzten Komplexierungsreagenzes mit dem Schwefel des Thiatriquinans **16** weitgehend auszuschließen sind.

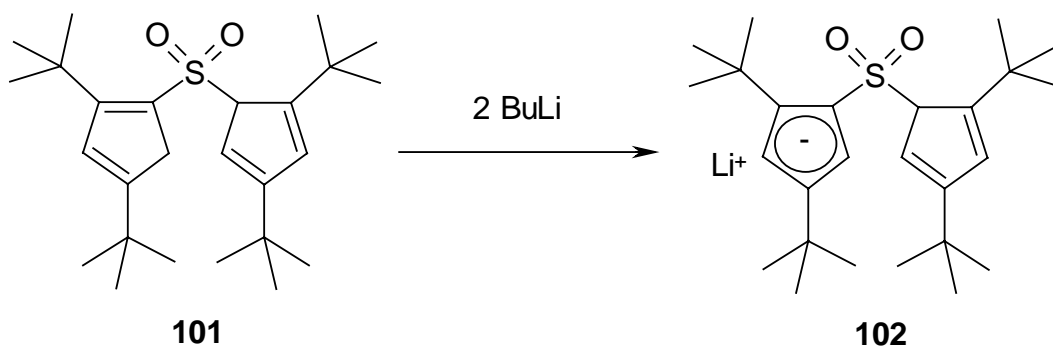
2.5.2 Versuche zur Überführung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (**37**) in Übergangsmetallkomplexe

Zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexen des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (**37**) ist zunächst dessen Überführung in das Dianion **93** erforderlich. Gegenüber dem 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**16**) sollte sich das Dicyclopenta-thiophendioxid **37** bereits mit schwachen Basen deprotonieren lassen, da die Sulfongruppe im Gegensatz zur Schwefelbrücke durch ihren starken Elektronenzug eine erhebliche Acidität der Cyclopentadiensysteme bewirkt. Dazu wurde das Sulfon **37** mit zwei Äquivalenten Kalium-*tert*-butanolat bzw. *n*-Butyllithium umgesetzt.

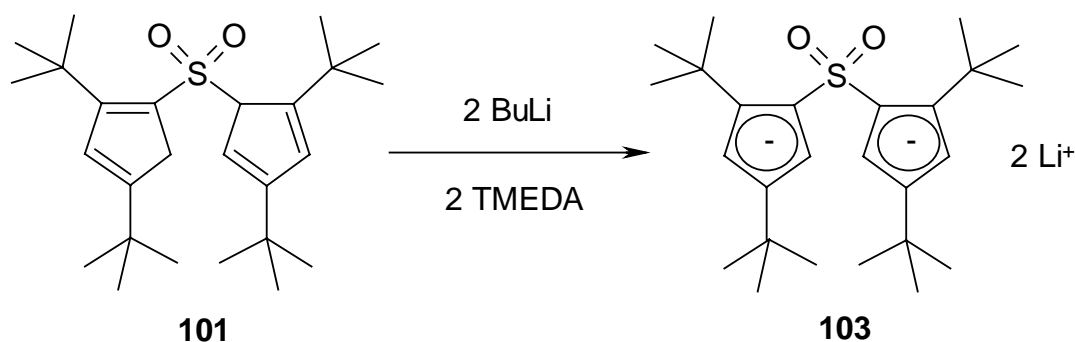


Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in deuteriertem Tetrahydrofuran aufgenommen und spektroskopisch untersucht. Entgegen den Erwartungen belegten die ^1H -NMR-Daten jedoch lediglich die Bildung des Monoanions **100**. Offenbar ist die Acidität des Monolithiumsalzes **100** im Vergleich zu der des Edukts **37** durch das Cyclopentadienid-Teilstück deutlich herabgesetzt, so daß ein zweiter Deprotonierungsschritt erschwert wird. Diese Beobachtungen stehen mit Befunden Gillichs bei Versuchen zur

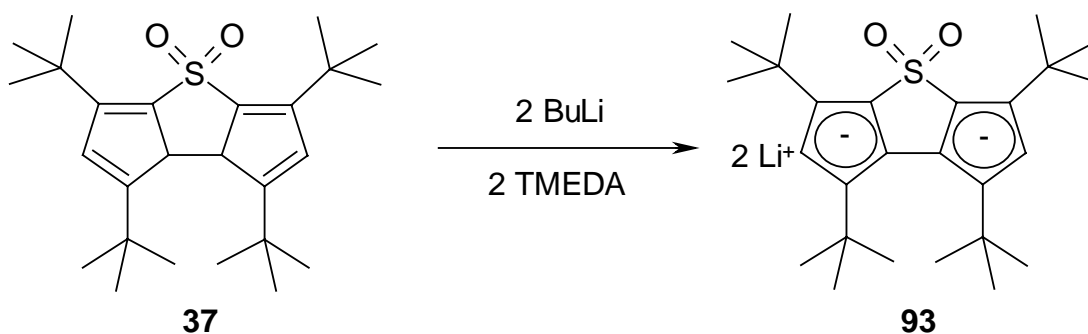
Deprotonierung des Bis-cyclopentadienyl-sulfons **101** im Einklang³⁸⁾. Diese zeigten, daß sich das Sulfon **101** auch mit einem Überschuß *n*-Butyllithium nur zum Monoanion **102** deprotonieren läßt.



Das gewünschte Dianion **103** konnte jedoch durch Komplexierung des *n*-Butyllithiums mit N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diaminoethan (TMEDA), was sich bereits in zahlreichen Fällen zur Erhöhung der Nukleophilie lithiumorganischer Basen bewährte^{97,100)}, dargestellt und spektroskopisch nachgewiesen werden.



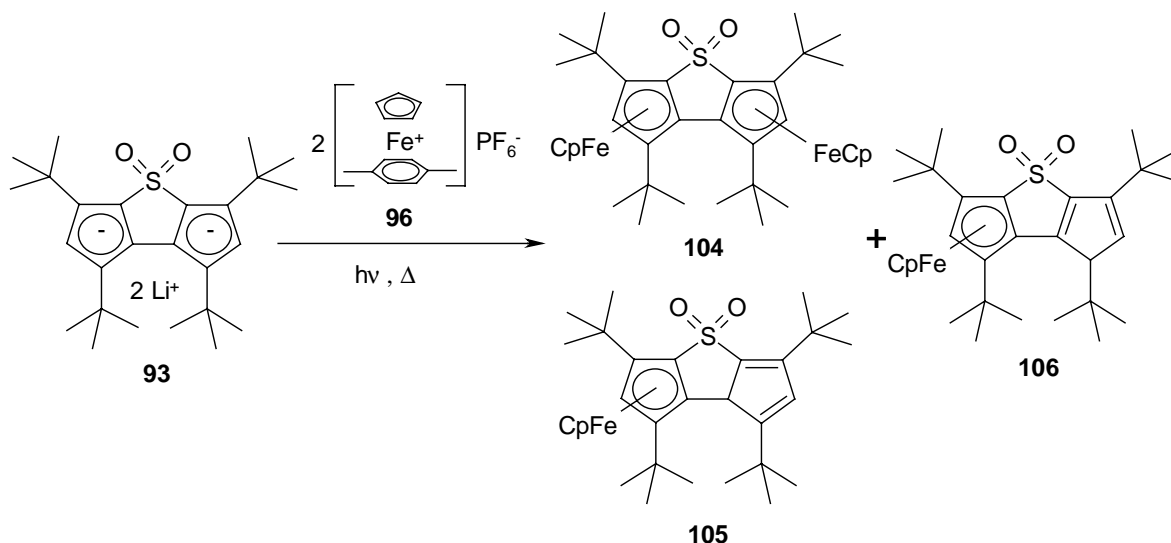
In Analogie zu diesen Ergebnissen sollte die Deprotonierung des Dihydro-dicyclopenta-
27 [b,d]thiophendioxids **37** mit *n*-Butyllithium in Gegenwart äquimolarer Mengen des komplexierenden Amins zum Dilithium-bis(cyclopentadienid)thiophendioxid **93** führen. Tatsächlich konnte dabei das Dianion **93** spektroskopisch nachgewiesen und charakterisiert werden.



Das ^1H -NMR-Spektrum dieses Dilithiumsalzes **93** zeigt neben zwei Singulets bei $\delta = 1.33$ und 1.36 ppm für jeweils zwei *tert*-Butylgruppen lediglich ein breites Singulett für die zwei Protonen in 2- bzw. 6-Position bei $\delta = 5.46$ ppm. Das Resonanzsignal der einzigen H-tragenden C-Atome 2 und 6 der Cyclopentadienid-Teilsysteme ist im ^{13}C -NMR- bzw. DEPT-Spektrum bei $\delta = 107.56$ ppm zu beobachten.

Dagegen weist das ^1H -NMR-Spektrum des Monoanions **100** neben zwei breiten Signalen für die *tert*-Butylgruppen bei $\delta = 1.24$ und 1.29 ppm drei weitere verbreiterte Singulets bei $\delta = 5.00$ ppm für 7a-H, bei $\delta = 5.26$ ppm für 2-H und bei $\delta = 6.33$ ppm für 6-H auf. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch einen Vergleich des Kernresonanzspektrums von **100** mit den Spektren des Edukts **37** und denen des Dilithiumsalzes **93**.

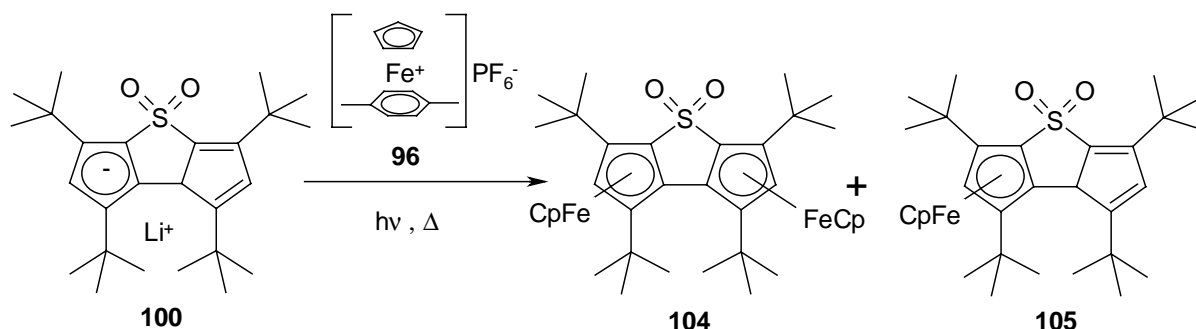
Zur Überführung des Dicyclopenta[b,d]thiophendioxids **37** in den zweikernigen Eisen-**28** komplex **104** wurde dieses nach doppelter Deprotonierung durch Butyllithium/TMEDA zum Dilithiumsalz **93** mit zwei Äquivalenten des $\eta^6(\text{p-Xylol})\text{-}\eta^5(\text{cyclopentadienyl})\text{-eisen(II)-hexafluorophosphats}$ (**96**) in Tetrahydrofuran versetzt und bei Rückflußtemperatur mit einer Photolampe bestrahlt.



Nach Entfernen des Lösungsmittels und chromatographischer Aufarbeitung des öligen Rückstands an Aluminiumoxid B II-III mit Cyclohexan/Ether (9:1) konnten zwei orangefarbene Zonen isoliert werden. Die erste Zone wurde mit Hilfe ^1H -NMR-spektroskopischer Untersuchung als Mischung der einfach und zweifach komplexierten Thiatricuinane **105** und **104** identifiziert. Trotz wiederholter Versuche gelang eine Trennung der beiden Eisenkomplexe durch Chromatographie oder Sublimation bislang nicht. Lediglich geringe Mengen des einkernigen ferrocenanalogen Komplexes **105** konnten durch fraktionierende Kristallisation als orangefarbene Kristalle vom Schmp. 176°C abgetrennt und spektroskopisch charakterisiert werden; eine korrekte CH-Analyse war jedoch aufgrund der geringen Substanzmenge nicht möglich. Durch Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums dieser Verbindung mit dem Kernresonanzspektrum der Komplexmischung (**104** und **105**) war eine Zuordnung der Signale zum Thiatricuinankomplex **104** möglich. Die zweite Zone lieferte geringe Mengen des zu **105** tautomeren einkernigen Eisenkomplexes **106** als rotes Öl. Versuche, dieses zu kristallisieren, blieben bisher erfolglos.

Auch eine Wiederholung des Versuchs mit drei Äquivalenten des Komplexbildungsreagenzes **96** führte zum gleichen Ergebnis. Da eine Trennung der beiden Eisen-
29 thiatricuinankomplexe **104** und **105** nicht gelang, wurde versucht, den Eisenkomplex **105** aus dem Monoanion **100** darzustellen. Danach sollte **105** durch Deprotonierung und er-

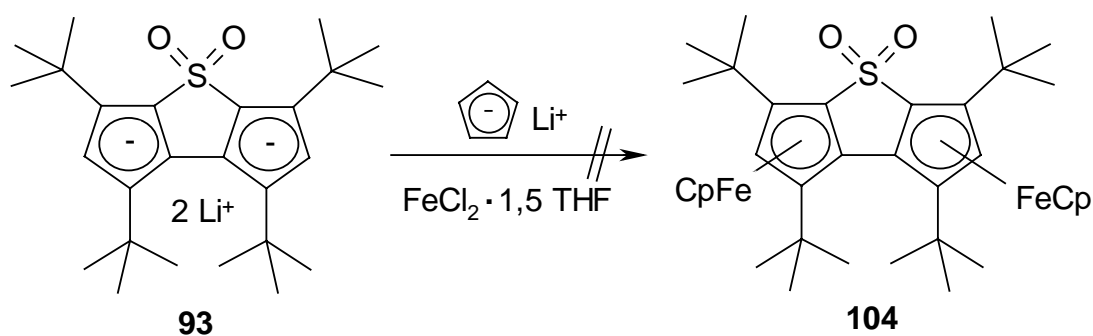
neuter Umsetzung mit dem $\eta^6(\text{p-Xylol})\text{-}\eta^5(\text{cyclopentadienyl})\text{-eisen(II)-hexafluorophosphat}$ (**96**) zum zweikernigen Komplex **104** umgesetzt werden.



Entgegen den Erwartungen führte die Bestrahlung des Monolithiumsalzes **100** in Anwesenheit des Eisenhexafluorophosphatkomplexes **96** jedoch bereits zu einer Mischung der ein- und zweikernigen Eisenkomplexe **105** und **104**. Vermutlich erfolgt dabei die Bildung des zweikernigen Übergangsmetallkomplexes **104** durch Deprotonierung des zunächst entstandenen einfach komplexierten Thiatriquinans **105** durch nicht umgesetztes Lithiumsalz **100** und anschließenden Ligandenaustausch mit dem Eisenhexafluorophosphatkomplex **96**. Versuche zur Trennung der beiden Eisenkomplexe **104** und **105**, die im Verhältnis 1:2 gebildet wurden, führten auch in diesem Fall nicht zum Erfolg.

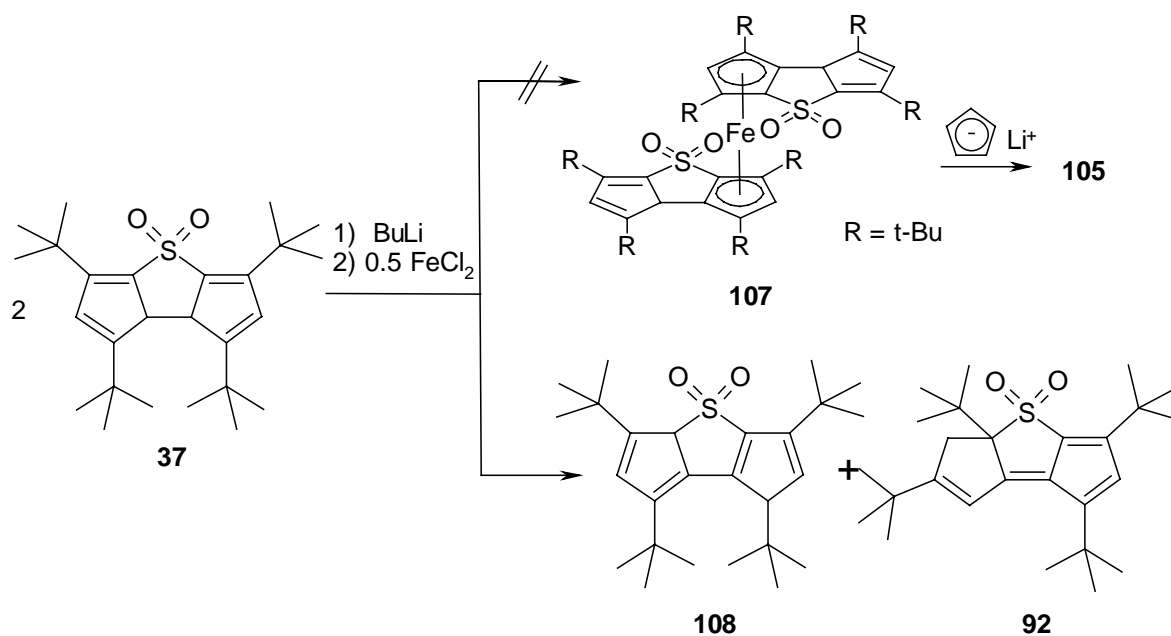
Eine weitere Möglichkeit zur Übertragung von Cyclopentadienyl-Eisenfragmenten, z. B. auf Mono- und Dilithiumsalze von Indenophanen, bietet deren Umsetzung mit Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrofuranat in Anwesenheit von Alkalimetallcyclopentadieniden¹⁰¹⁾. Diese Komplexierung kann bereits bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt werden und liefert neben den zu erwartenden Produkten lediglich Ferrocen, das meist leichter löslich ist als die gewünschten Komplexe und durch Auswaschen mit *n*-Pentan abgetrennt werden kann¹⁰²⁾.

- 30** Zur Darstellung des gewünschten Dieisenkomplexes **104** nach dieser Methode wurde eine Mischung des Dilithiumsalzes **93** mit einem Überschuß Lithiumcyclopentadienid vorgelegt und anschließend mit Eisen(II)chlorid-Tetrahydrofuranat versetzt.



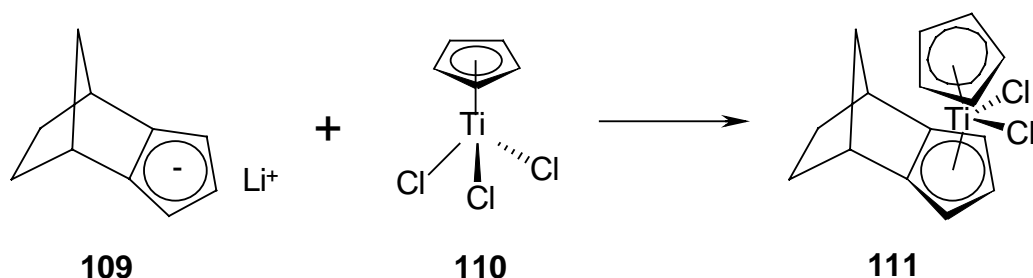
Entgegen den Erwartungen konnte der gewünschte Komplex **104** dabei jedoch nicht isoliert werden. Bei der Chromatographie des Reaktionsgemisches ließen sich neben Ferrocen keine definierten Produkte isolieren.

Angeregt durch erfolgreiche Synthesen von Bis-azulenyl-¹⁰³⁾ und Bis-indenyl-Eisenkomplexen¹⁰⁴⁾ wurde eine Darstellung von **105** über den Bis-thiatriquinankomplex **107** angestrebt. Eine Ligandenaustauschreaktion¹⁰⁵⁾ mit Lithiumcyclopentadienid ist von einem entsprechenden Bis-indenyl-Eisenkomplex bekannt¹⁰⁴⁾. In Analogie dazu könnte der Bis-thiatriquinankomplex **107** in den gewünschten Eisenkomplex **105** übergeführt werden. **31** Daher wurde das Monolithiumsalz **100** des Dihydrothiophendioxids **37** im Verhältnis 2:1 mit wasserfreiem Eisen(II)chlorid umgesetzt.

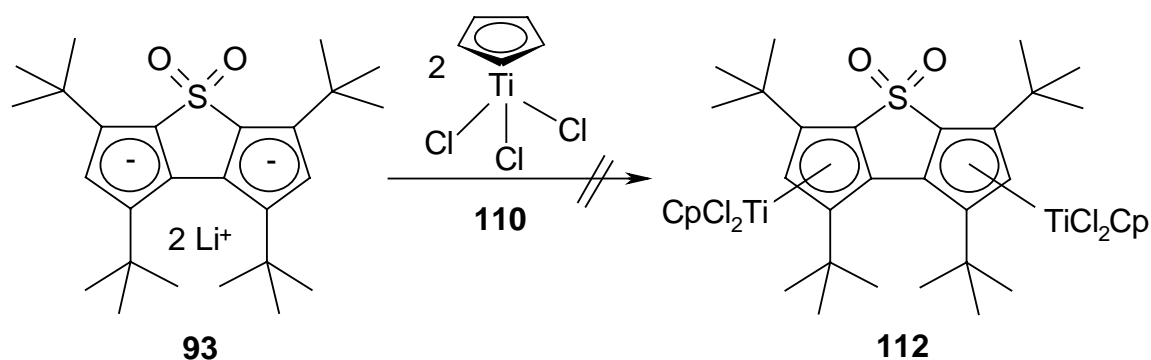


Entgegen den Erwartungen erfolgte dabei jedoch keine Komplexierung zum Eisenkomplex **107**. Nach wäßriger Aufarbeitung und Chromatographie an Aluminiumoxid B II-III konnte neben einem Tautomer **108** des Edukts **37** lediglich dessen Regioisomer **92** isoliert werden. Die Bildung von **108** kann durch basenkatalysierte Tautomerisierung bei der Hydrolyse des Lithiumsalzes **100** erklärt werden. Ein plausibler Reaktionsmechanismus für die Bildung des Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta-thiophendioxids **92** aus dem Monolithiumsalz **100** konnte nicht formuliert werden (vgl. Kapitel 2.4). Offenbar ist eine Bildung des Eisenkomplexes **107** aufgrund sterischer Effekte nicht möglich.

Versuche zur Komplexierung des Dilithiumsalzes **93** mit anderen Metallen wurden zunächst mit Cyclopentadienyl-titantrichlorid (**110**) durchgeführt. Dieses besitzt die Eigenschaft, einen Chlorliganden gegen einen Cyclopentadienyl-Liganden nukleophil unter Bildung der entsprechenden Titanocene auszutauschen. So zeigten Paquette et al.¹⁰⁶⁾, daß durch Umsetzung des Lithium-iso-dicyclopentadienids **109** mit Cyclopentadienyl-titantrichlorid (**110**) das Titanocendichlorid **111** leicht zugänglich ist.

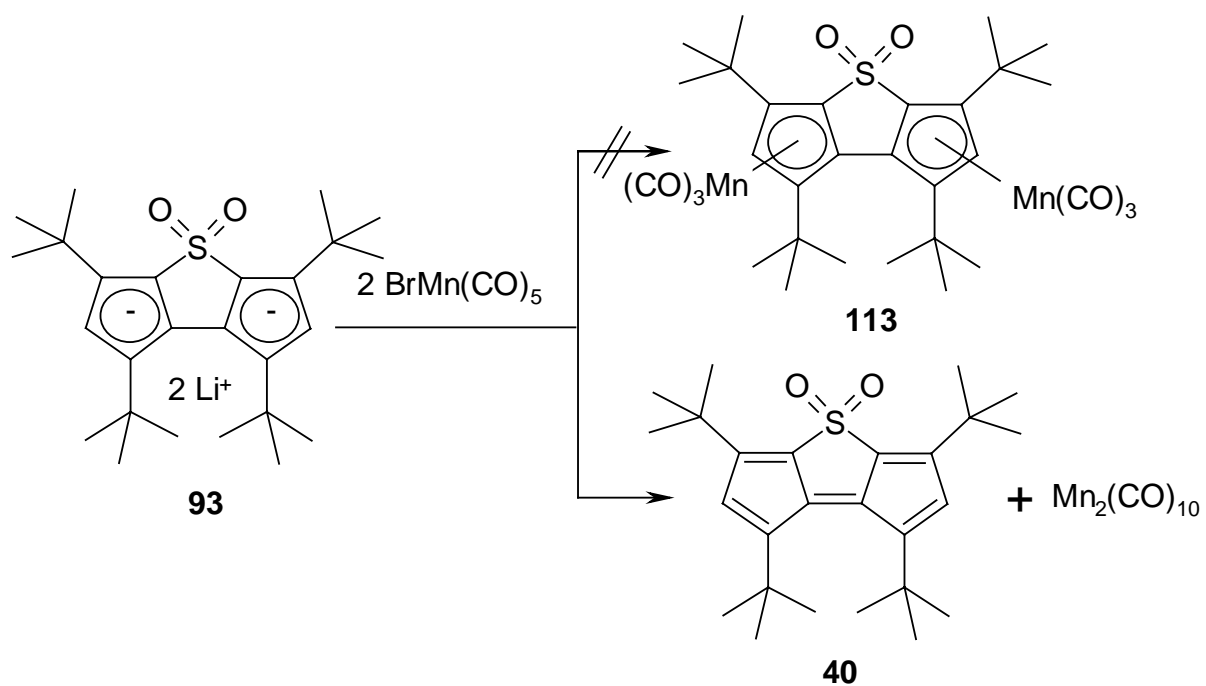


In Analogie zu dieser Synthese sollte geprüft werden, ob sich auch das Dilithium-bis-cyclopentadienid **93** in den zweikernigen Titankomplex **112** überführen läßt. Dazu wurde eine Lösung des Dilithiumsalzes **93** in Tetrahydrofuran mit zwei Äquivalenten Cyclopentadienyl-titantrichlorid (**110**) umgesetzt.

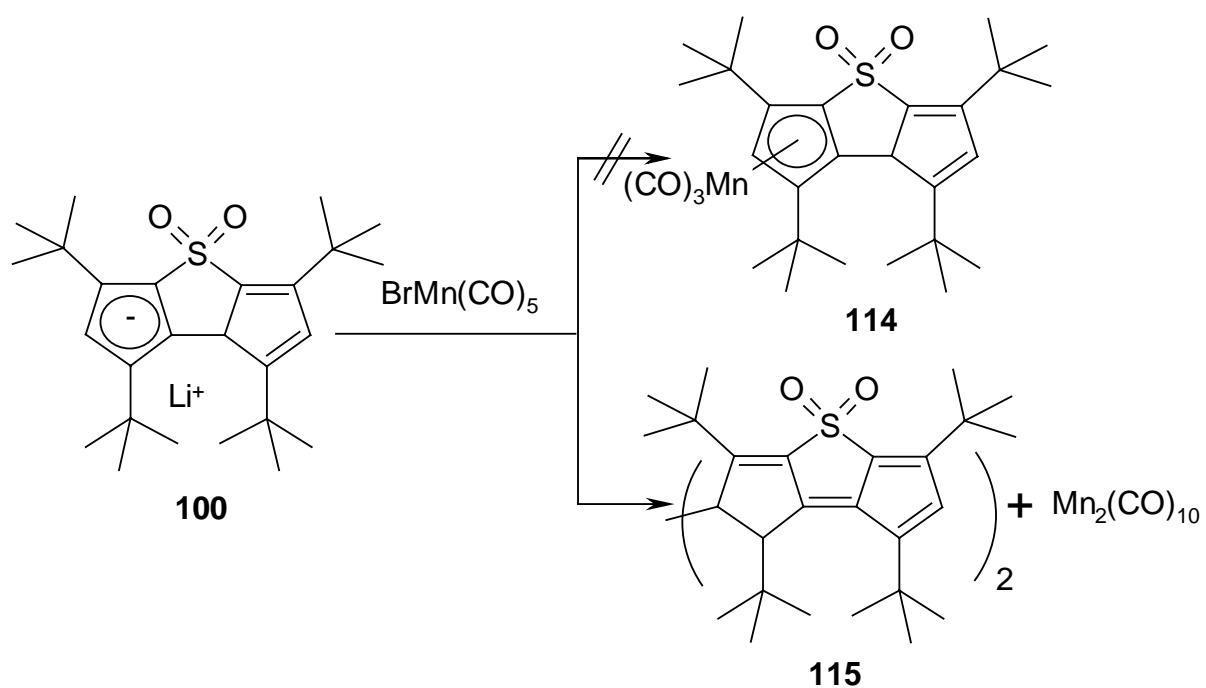


Nach der chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsansatzes wurde neben zahlreichen nicht zu identifizierenden Zonen jedoch lediglich das 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**40**) isoliert. Die Bildung des Dicyclopentathiophens **40** ist auf eine Oxidation des Dilithiumsalzes **93** durch den Titantrichloridkomplex **110** zurückzuführen.

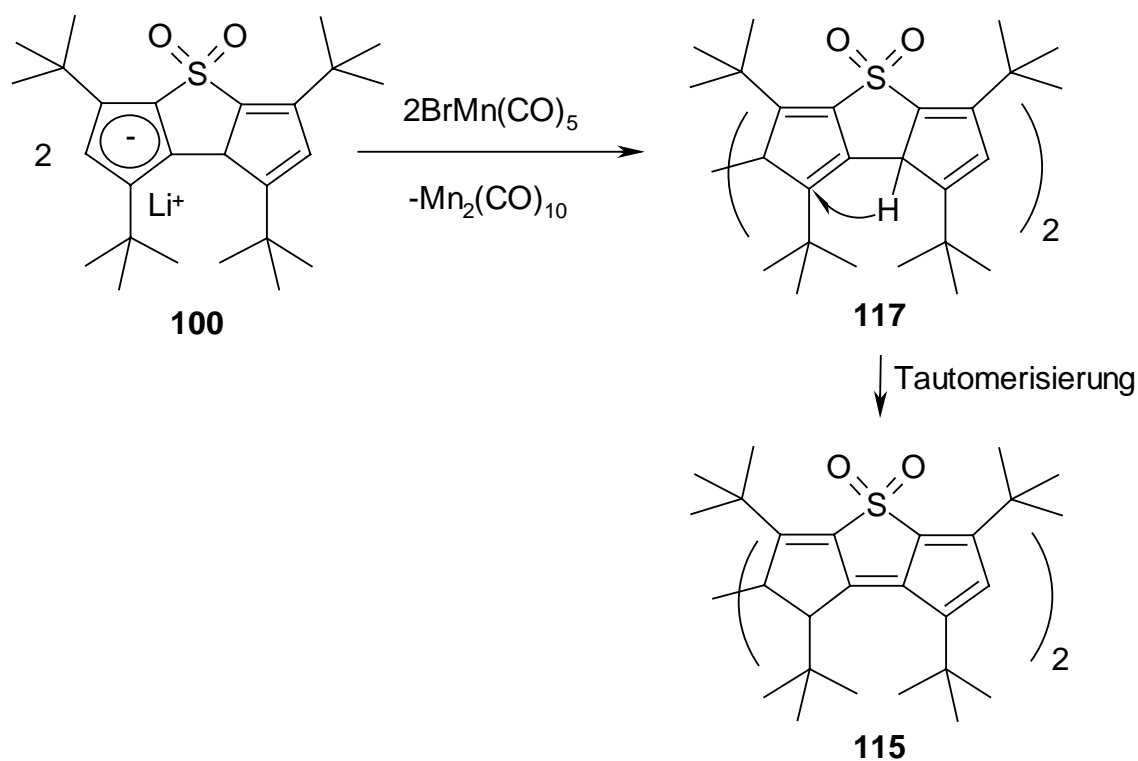
Wie bereits erwähnt konnten durch nukleophile Austauschreaktion cyclopentadienoider Systeme mit Brommanganpentacarbonyl verschiedene Tricarbonyl-cyclopentadienyl-mangankomplexe, wie z. B. **98**, dargestellt werden^{38,103}). In Analogie dazu sollte auch der **33** Bis-mangan-tricarbonylkomplex **113** zugänglich sein. Um dies zu prüfen, wurde eine Lösung des Dilithiumsalzes **93** in Dimethoxyethan mit zwei Äquivalenten Pentacarbonylbrommangan versetzt und zum Sieden erhitzt.



Überraschenderweise konnten jedoch auch dabei nur der Tricyclus **40**, ein Oxidationsprodukt des Dilithiums Salzes **93**, in einer Ausbeute von 56 % sowie Decacarbonyldimangan in 31 %iger Ausbeute erhalten werden. Um eine Oxidation des Edukts zu verhindern, wurde in einem weiteren Versuch das Monoanion **100** des Dihydrothiophens **37** mit nur einem Äquivalent Pentacarbonylbrommangan umgesetzt.



Entgegen den Erwartungen gelang auch in diesem Fall die Darstellung des gewünschten Mangantricarbonylkomplexes **114** nicht. Neben Decacarbonyldimangan ließ sich nur das Bis(1,3,5,7-tetra-*tert*-butyl-1,2-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid-2-yl) **115** isolieren, das offenbar durch oxidative Kupplung von **100** gebildet wird.



Das dabei zunächst gebildete Dimer **117** ist aufgrund der vier zur zentralen C-C-Einfachbindung benachbarten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffzentren mit jeweils einer *tert*-Butylgruppe in der Rotation stark gehindert. Dieser Hinderung weicht das System durch eine Tautomerisierung der beiden tricyclischen Teilsysteme zu **115** aus.

Die Dimerisierung des Tricyclus **100** wurde zunächst durch ein FD-Massenspektrum nachgewiesen, das eine doppelte Molekülmasse ($-\text{H}_2$) des Dihydro-dicyclopentathiophens **37** aufweist. Daneben zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum neben den Signalen vier verschiedener *tert*-Butylgruppen lediglich solche von sieben quartären und drei wasserstofftragenden Kohlenstoffatomen. Im DEPT-Spektrum können die Resonanzsignale bei $\delta = 51.22$ und 58.34 ppm den sp^3 -hybridisierten Zentren und das bei $\delta = 137.10$ ppm dem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff zugeordnet werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Bis(1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1,2-dihydro-dicyclopenta[b,d]-thiophen-4,4-dioxid-2-yl) (**115**) deutet mit nur sieben Resonanzsignalen auf die Symmetrie des Moleküls hin. Obwohl die vier sp^3 -gebundenen Wasserstoffe der Ringsysteme benachbart sind, zeigen sie im ^1H -NMR-Spektrum keine Kopplung. Es finden sich nur zwei Singulets bei $\delta = 2.95$ und 3.81 ppm neben dem der sp^2 -Protonen bei $\delta = 6.57$ ppm. Daher ist anhand der Kernresonanzspektren keine Aussage zur Stereochemie an den Chiralitätszentren C1 bzw. C1' und C2 bzw. C2' möglich.

Um weitere Informationen über die Molekülstruktur zu erhalten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, nachdem aus *n*-Hexan/Ether (6:1) bei -30 °C geeignete orange Einkristalle mit dem Schmp. 193 °C isoliert werden konnten. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 3 und 4 dargestellt, wobei die Positionsnummern unabhängig von der Nomenklatur sind und im Folgenden zur Diskussion herangezogen werden.

Die Beugungssignale der Röntgenstrukturanalyse zeigen, daß es sich bei dem Bis-tricyclus **115** um monokline Kristalle der Raumgruppe C2/c handelt. Diese Raumgruppe beinhaltet eine Gleitspiegelebene, die zeigt, daß Dimer **115** als racemische Verbindung vorliegt. Die Wasserstoffatome der benachbarten sp^3 -Kohlenstoffatome sind *trans*-ständig und in beiden tricyclischen Ringsystemen eines jeweiligen Enantiomers identisch.

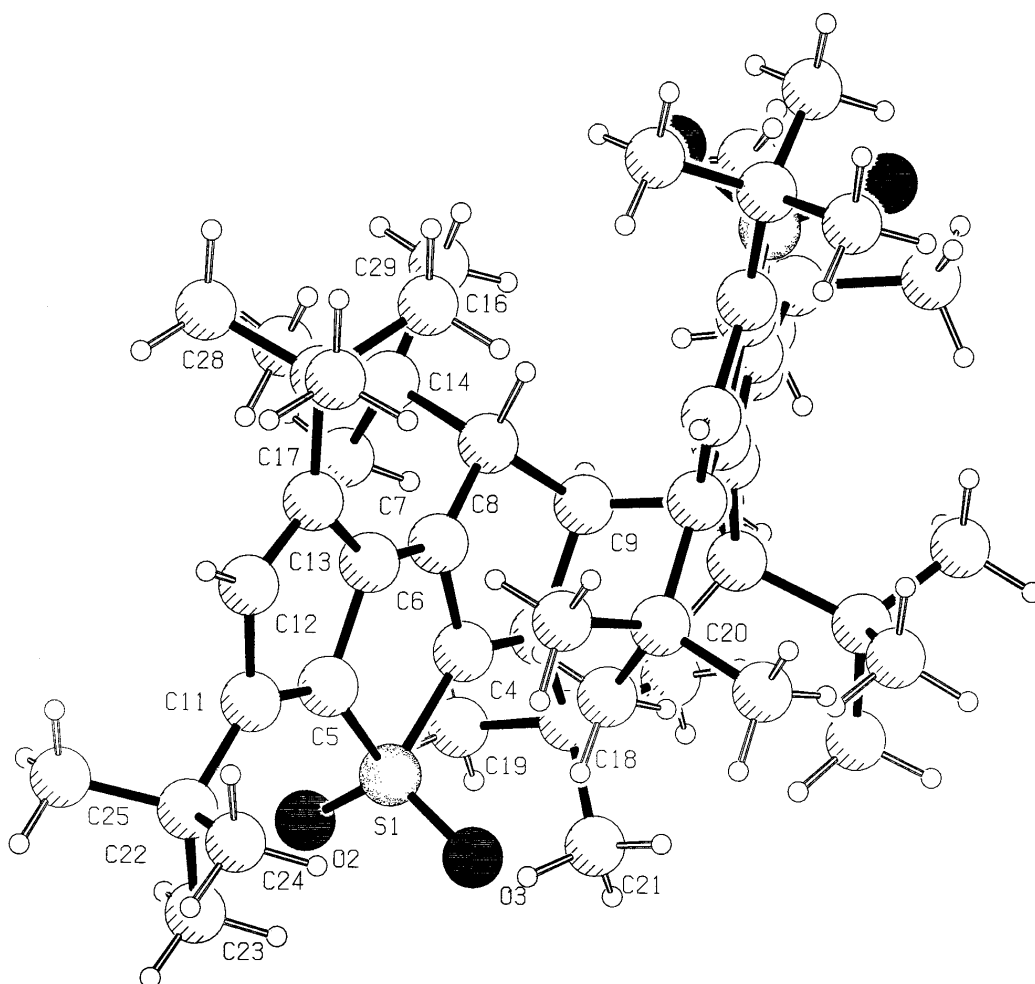


Abb. 3: Molekülgeometrie des Bis(1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1,2-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid-2-yl) (**115**). Die Numerierung der Atome entspricht nicht der Nomenklatur.

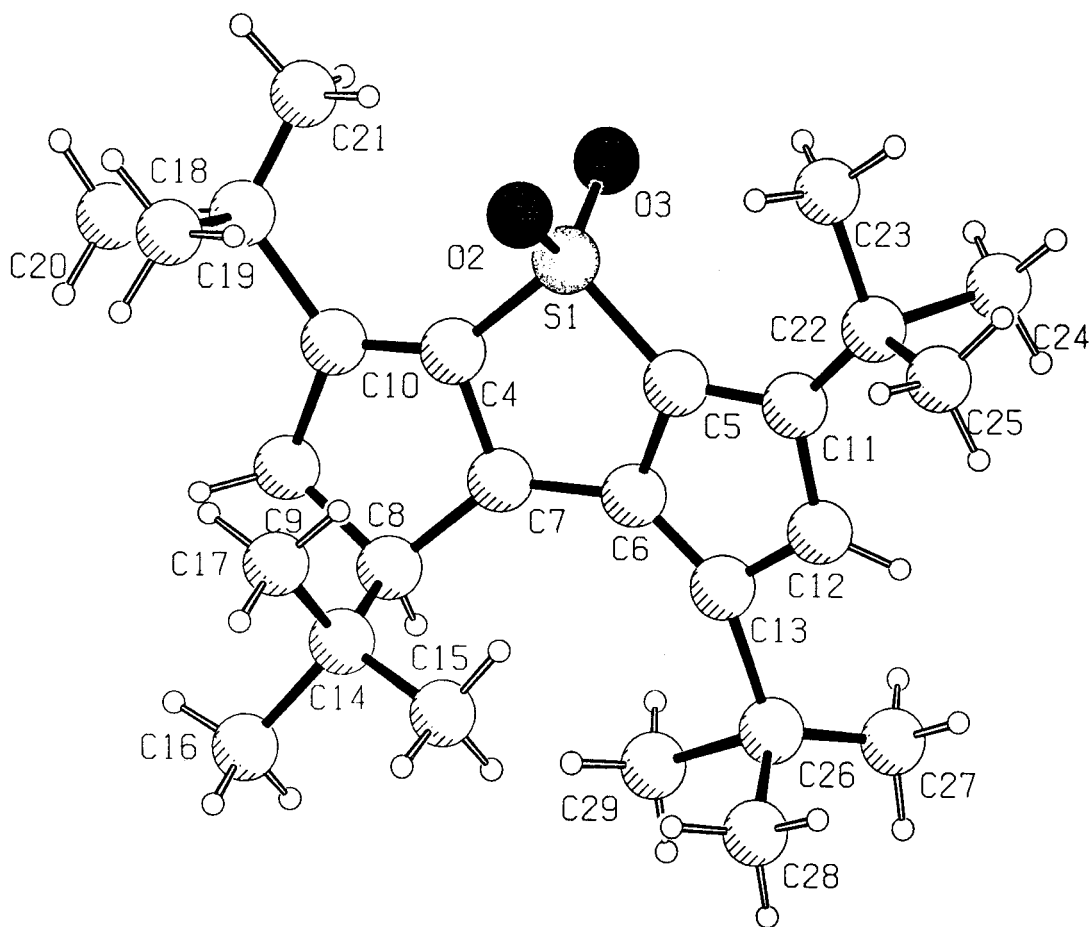


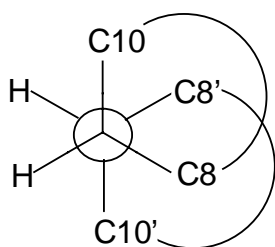
Abb. 4: Zur besseren Übersicht über die Struktur des Moleküls **115** wurde nur eine Molekülhälfte abgebildet. Die Numerierung der Atome entspricht nicht der Nomenklatur.

Eine Betrachtung der Bindungslängen zeigt, daß alle C-C-Einfachbindungen in der Nähe der Chiralitätszentren des Moleküls gedehnt sind. Auffallend lang ist z. B. die die beiden Tricyclen verbrückende C9-C9'-Einfachbindung mit 1.57 Å. Ebenso sind die mit diesen Kohlenstoffzentren verknüpften Bindungen im Cyclopentenring mit 1.56 Å deutlich gestreckt gegenüber der C7-C8-Bindung mit 1.50 Å. Im Vergleich dazu liegen die Bindungslängen der C-C-Einfachbindungen zwischen zwei konjugierten Doppelbindungen, wie beispielsweise die C4-C7-Bindung, in der zu erwartenden Größenordnung von 1.46 Å; dasselbe gilt für die Doppelbindungen des Dimers **115** mit Bindungslängen um 1.35 Å. Bemerkenswert sind auch die Bindungslängen C8-C14 und C8'-C14' der sp^3 -gebundenen *tert*-Butylgruppen mit je 1.59 Å, da diese im Vergleich zu den sp^2 -

gebundenen *tert*-Butylsubstituenten mit Bindungslängen zwischen 1.49 Å und 1.52 Å deutlich länger sind.

Interessante sterische Effekte zeigen sich auch bei den Torsionswinkeln. Da Dimer **115** aus zwei der in Abbildung 4 dargestellten stereochemisch identisch aufgebauten Teilsystemen besteht, wird im folgenden nur ein Tricyclus diskutiert. Die Kohlenstoffatome des tricyclischen Grundgerüsts liegen bis auf das C-8 annähernd in einer Ebene. Die herausragende Position von C-8 zeigt sich anhand der Torsionswinkel C13-C6-C7-C8 mit 10.0° , C10-C4-C7-C8 mit -11.0° und C8-C9-C10-C4 mit 19.8° . Daraus resultiert, daß die an diesem sp^3 -Kohlenstoffzentrum gebundene *tert*-Butylgruppe weiter aus der Ringebene gedrängt wird.

Bei dem tricyclischen System **115** handelt es sich um eine atropisomere Verbindung, bei der eine Rotation um die verbrückende C9-C9'-Einfachbindung durch die raumerfüllenden *tert*-Butylliganden sterisch gehindert sein dürfte. Die Konformation der an der Rotation beteiligten Kohlenstoffzentren ergibt sich aus dem Torsionswinkel C10-C9-C9'-C10' mit 174.8° . Dieser Wert belegt, daß die beiden *tert*-butyltragenden sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome C10 und C10' in der Newman-Projektion entsprechend Abbildung 5 annähernd in einer anti-Position zueinander angeordnet sind. Modellbetrachtungen zeigen, daß das in Abbildung 5 dargestellte *gauche*-Konformer die energetisch günstigste räumliche Anordnung des Moleküls ist.



C8 bzw. C8' : sp^3 -hybridisierte C-Atome
C10 bzw. C10': sp^2 -hybridisierte C-Atome

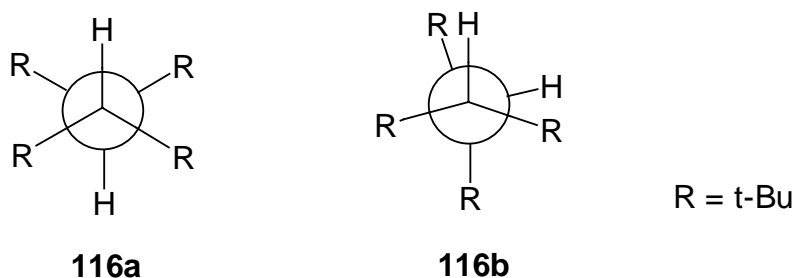
Abb. 5: Newman-Projektion der *gauche*-Konformation des Dimers **115** im Kristall. Die Numerierung der Atome entspricht nicht der Nomenklatur.

Atropisomere sind von Biphenylenen¹⁰⁷⁾ bekannt, bei denen die an der gehinderten Rotation beteiligten Kohlenstoffzentren sp^2 -hybridisiert sind. Man spricht daher von sp^2 - sp^2 -

Atropisomeren. Dagegen sind nur wenige Beispiele für sp^3 - sp^3 -Atropisomere bekannt¹⁰⁸⁾, die als Vergleichssysteme zu Dimer **115** herangezogen werden könnten. Ein von Ingold et al.¹⁰⁹⁾ beschriebenes Beispiel ist das 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butylethan (**116**).

Die Kernresonanzspektroskopie bei niedrigen Temperaturen bietet die Möglichkeit zur Untersuchung gehinderter Rotationen von Molekülen in Lösung. Das ^1H -NMR-Spektrum des Ethanderivats **116** zeigt bei Raumtemperatur zwei Signalsätze für die 18 Methylprotonen, während die Protonen der zwei tertiären Kohlenstoffe dagegen äquivalent sind. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu keiner Änderung des Resonanzspektrums, dagegen spaltet sich bei Absenkung der Temperatur das Tieffeldsignal der Methylprotonen in zwei Peaks im Verhältnis 1:2 auf. Die bei höherem Feld liegenden Singulets der Methyl- bzw. Methinprotonen bleiben unverändert. Dies zeigt, daß die Rotation zweier *tert*-Butylsubstituenten bei tiefer Temperatur stärker verzögert wird als die Rotation der beiden anderen *tert*-Butylgruppen.

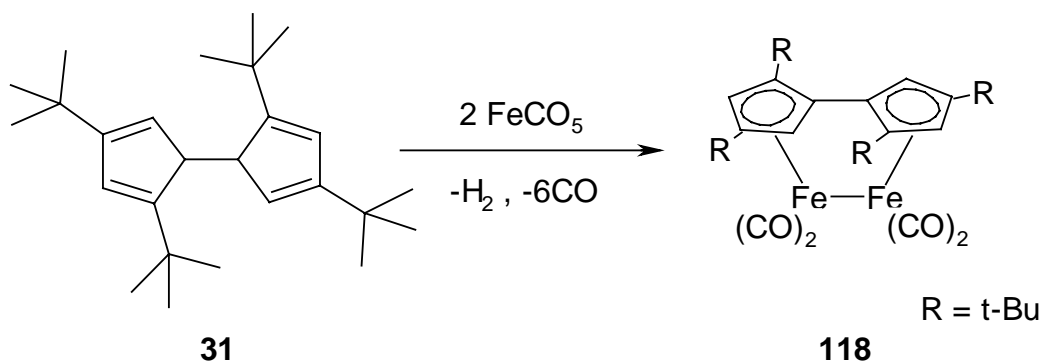
Darüberhinaus zeigt eine Modellbetrachtung¹⁰⁹⁾, daß unter Annahme einer starken Abstoßung der geminalen Alkylgruppen an den tertiären Kohlenstoffatomen die *gauche*-Konformation **116a** die energetisch günstigste räumliche Anordnung ist.



Außerdem gehen Ingold et al.¹⁰⁹⁾ von einer Abweichung des Bindungswinkels C-C-C vom regulären Tetraederwinkel aus, die zu einer verzerrten *gauche*-Konformation **116b** führt, bei der die vicinalen Alkylgruppen noch weiter voneinander entfernt sind. Dieser Effekt trägt zu einer zusätzlichen Stabilisierung des Moleküls bei. Durch die Messung temperaturabhängiger ^1H -NMR-Spektren und Auswertung des Arrhenius-Plots ließ sich für 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butylethan (**116**) die Rotationsbarriere mit ΔH zwischen 25 und 60 kJ/mol bestimmen.

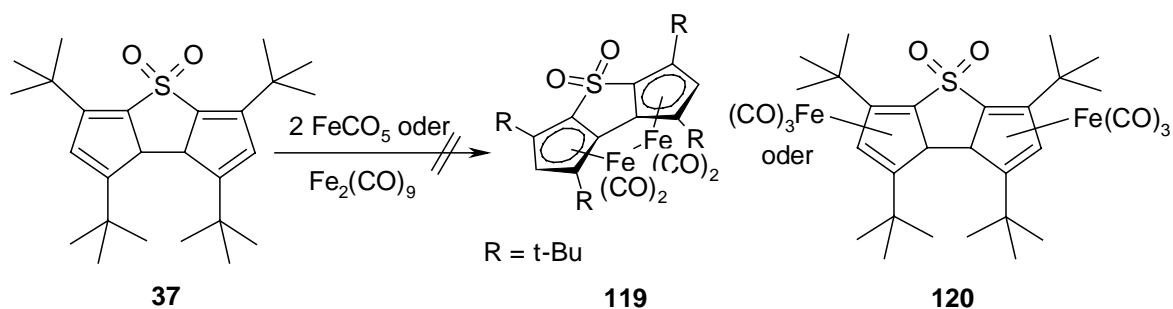
Analog den Experimenten von Ingold et al.¹⁰⁹⁾ wurde versucht, auch die Rotationsbarriere des Dimers **115** zu ermitteln. Bei einer ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung im Temperaturbereich von 0 bis -100 °C konnte jedoch keine Aufspaltung der Protonensignale der *tert*-Butylgruppen beobachtet werden. Danach dürfte eine Rotation des Moleküls um die zentrale C-C-Einfachbindung kaum gehindert sein. Die Ursache dafür kann aus den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse abgeleitet werden. Sowohl die beobachteten höheren Bindungslängen als auch die Torsionswinkel deuten auf eine Verzerung des Moleküls hin, die eine ungehinderte Rotation ermöglicht.

Cyclopentadiensysteme gehen mit Metallcarbonylen auch Komplexierungsreaktionen ein, ohne daß zuvor eine Deprotonierung zum Cyclopentadienid erforderlich ist. Angeregt durch entsprechende Befunde von Jutzi et al.¹¹⁰⁾ bei dem Dihydropentafulvalensystem **31** war es naheliegend, einen analogen Eisencarbonylkomplex des Dihydro-dicyclopentathiophens **37** darzustellen. Den Autoren gelang durch Umsetzung des tetra-*tert*-butylsubstituierten Dihydropentafulvalens **31** mit Eisenpentacarbonyl unter Abspaltung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid die Synthese des Metallcarbonylkomplexes **118**.

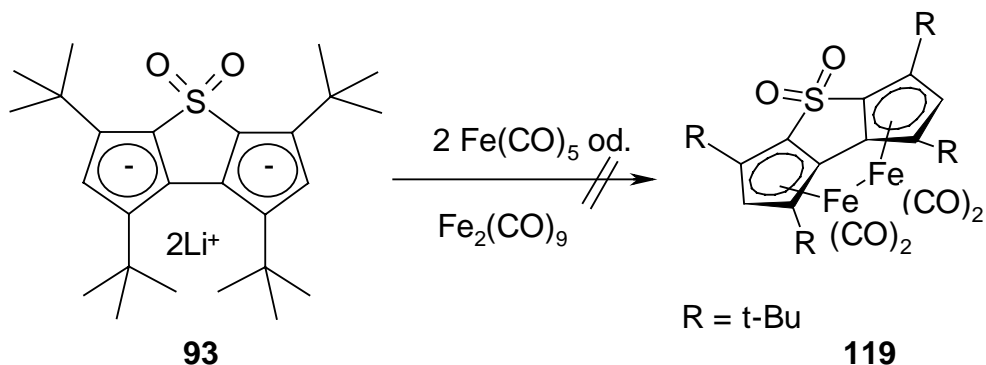


Darüberhinaus sind auch Umsetzungen von Cyclopentadienen mit Eisenpentacarbonyl oder Dieisen-nonacarbonyl zu η^4 -gebundenen Eisencarbonylkomplexen bekannt¹¹¹⁾. Eine Übertragung dieser Synthesekonzepte auf das tricyclische Dihydro-dicyclopentathiophen **37** führte jedoch weder zum erwarteten Dieisen-tetracarbonylkomplex **119**,
35 noch konnten η^4 -Eisencarbonylkomplexe des Typs **120** isoliert werden. Die chromatographische Aufarbeitung des Reaktionsansatzes lieferte neben zahlreichen, lediglich in

Spuren gebildeten Produkten, die sich aufgrund ihrer geringen Substanzmengen einer Charakterisierung entzogen, nur das Tautomer **108** des Edukts **37**.

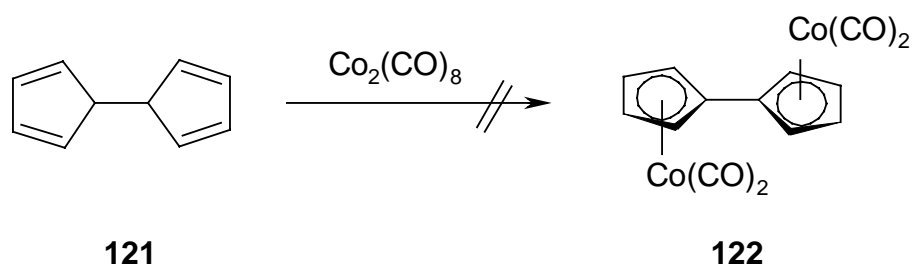


Auch Versuche zur Darstellung des Eisenkomplexes **119** durch Umsetzungen des Di-**36** lithiums Salzes **93** mit Eisenpenta- oder Dieisen-nonacarbonyl blieben erfolglos.

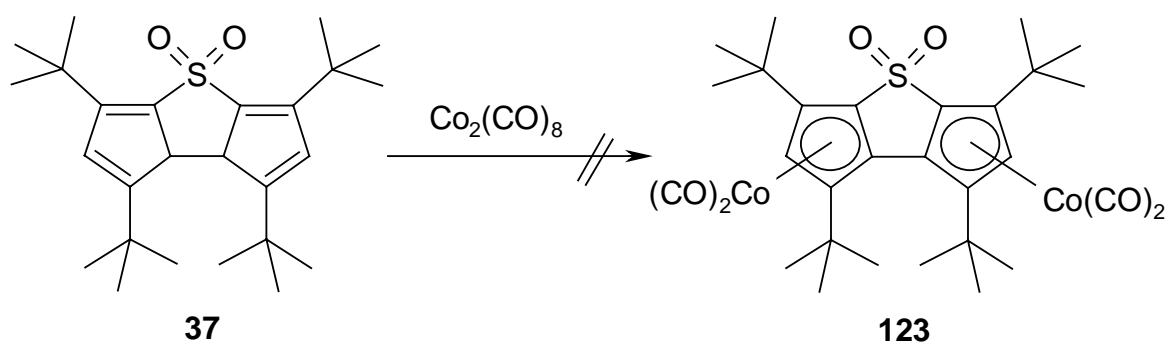


Offenbar ist aufgrund der Planarität des Tricyclus **93** die Ausbildung des zweikernigen Komplexes **119** mit einer Metall-Metall-Bindung nicht möglich, da der Abstand zwischen den beiden Metallzentren zu groß ist, während bei dem von Jutzi et al.¹¹⁰⁾ dargestellten Dieisenkomplex **118** die beiden Cyclopentadienylringe des Liganden abgewinkelt sind und damit eine Metallbindung zwischen den beiden Eisenzentren ermöglichen.

Ein zweikerniger Metallkomplex des Dihydropentafulvalens **121**, der keine Bindung zwischen den Metallzentren enthält, liegt in dem $(\eta^5:\eta^5\text{-Fulvalen})\text{tetracarboxyldicobalt-Komplex } \mathbf{122}^{112)}$ vor. Dieser konnte von Vollhardt et al.¹¹³⁾ durch Komplexbildung von **121** mit Dicobaltoctacarbonyl in siedendem Dichlormethan dargestellt werden.



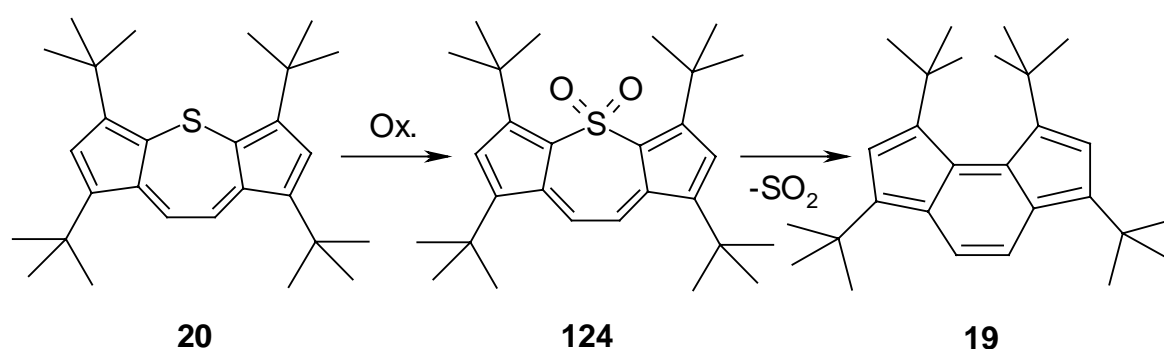
Bei einer entsprechenden Reaktion des Dihydro-dicyclopenta-thiophens **37** mit Di-cobaltoctacarbonyl in siedendem Dimethoxyethan konnte mit fortschreitender Reaktionsdauer anhand dünnschichtchromatographischer Untersuchungen jedoch lediglich eine Zersetzung des Edukts **37** beobachtet werden. Ein Hinweis auf die Bildung des zweiker-nigen Cobaltkomplexes **123** wurde nicht erhalten.



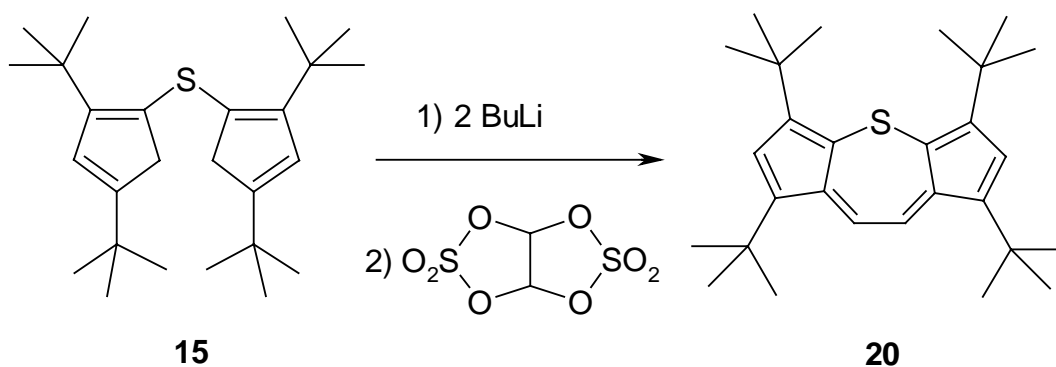
Nach diesen Ergebnissen sind Thiatriquinansysteme offenbar nur recht begrenzt als Li-ganden für Übergangsmetallkomplexe geeignet. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß die anionischen Vorstufen zum einen leicht oxidierbar sind und zum anderen die sterische Hinderungen durch die *tert*-Butylgruppen sowie potentielle Wechselwirkungen der Übergangsmetalle mit dem Schwefel bzw. der Sulfongruppe eine Komplexierung erschweren. Daher wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet.

3 Versuche zur Darstellung des 1,3,6,8-Tetra-*tert*-butyl-as-indacens (**19**)

Das as-Indacen **8** ist als tricyclisches 12π -Elektronensystem, das formal als durch zwei σ -Bindungen gestörtes [12]Annulen aufgefaßt werden kann, in präparativer und theoretischer Hinsicht von Interesse. Schon mehrfach wurden Versuche zur Darstellung des *tert*-butylsubstituierten as-Indacens **19** durchgeführt^{18,19,34}). In dieser Arbeit sollte die Möglichkeit einer Synthese von **19** aus dem Thiepin **20** durch Oxidation zum Sulfon **124** und anschließende Schwefeldioxid-Extrusion geprüft werden.



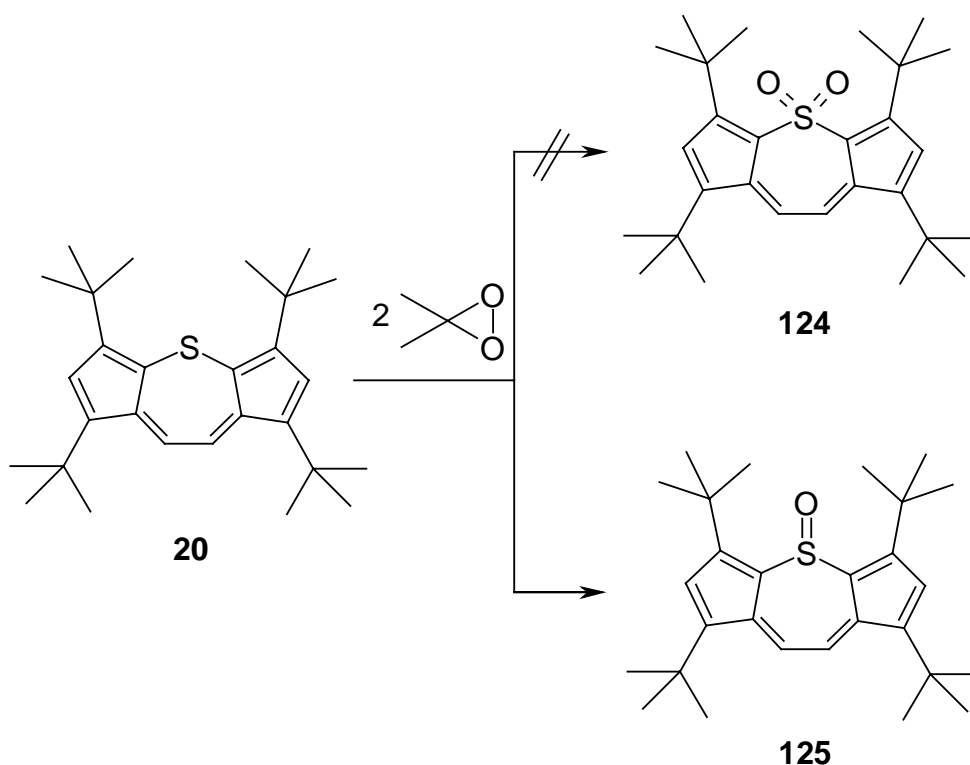
1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,f]thiepin (**20**) ist aus Bis-cyclopentadienyl-sulfid **15** durch zweifache Deprotonierung mit *n*-Butyllithium und anschließende cyclisierende Kondensation mit Glyoxalsulfat zugänglich³⁹).



Von monocyclischen Thiepinen sind Derivate bekannt, die durch S-Extrusion zu den entsprechenden Benzolen reagieren¹¹⁴). Das as-Indacen **19** konnte jedoch auf diese Weise ausgehend von **20** bislang nicht zugänglich gemacht werden³⁹). Da auch SO_2 -Extrusionen

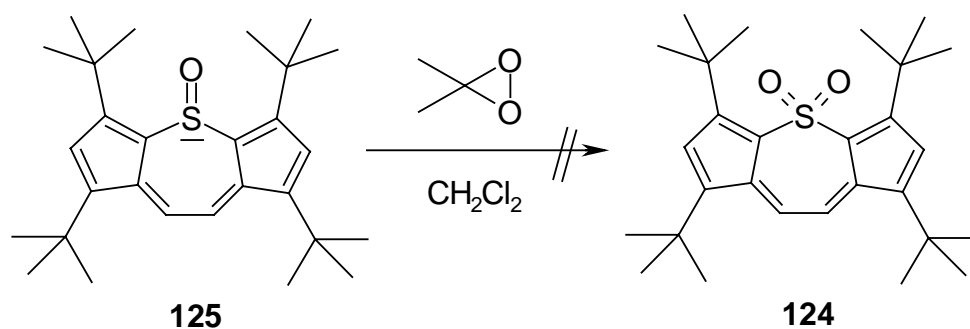
aus Thiopindioxiden bekannt sind¹¹⁴⁾, interessiert zunächst die Darstellung des Sulfons **124**.

Nach den in dieser Arbeit erfolgreich durchgeführten Oxidationen der Thiatriquinane **16** und **17** mit Dimethyldioxiran, lag es nahe, dieses selektive Oxidationsmittel auch zur **38** Darstellung des Sulfons **124** aus dem Thiopin **20** einzusetzen. Dazu wurde das Dicyclopentathiepin **20** mit zwei Äquivalenten einer Dimethyldioxiran/Aceton-Lösung in Dichlormethan umgesetzt.



Wider Erwarten konnte jedoch bei diesen Oxidationsversuchen das Sulfon **124** nicht isoliert werden. Nach chromatographischer Aufarbeitung erhielt man lediglich das bereits bekannte Sulfoxid **125**³⁹⁾ als grüne Kristalle.

39 Auch Versuche, das Thiopinoxid **125** mit Dimethyldioxiran zum Sulfon **124** zu oxidieren, führten nur zu einem komplexen Produktgemisch, das sich chromatographisch nicht auftrennen ließ und dessen ¹H-NMR-Spektrum auf eine unselektive Epoxidierung hinwies.



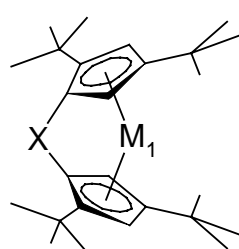
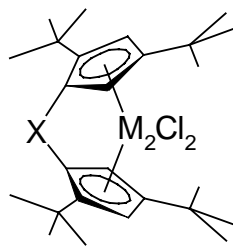
Da es sich bei dem Sulfoxid **125** um ein tricyclisch konjugiertes 14π -Elektronensystem handelt, ist es verständlich, daß dessen Überführung in das Thiepiindioxid **124**, das als 12π -Elektronensystem keine vollständige Konjugation aufweist, energetisch ungünstig ist. Zum anderen zeigen Modellbetrachtungen, daß die Einführung eines zweiten Sauerstoffatoms am Schwefel von **125** durch die benachbarten *tert*-Butylsubstituenten sterisch stark behindert ist. Daher wurde auf weitere Oxidationsversuche verzichtet.

4 Synthese schwefelverbrückter Metallocenophane

Lange schien eine Verbrückung der Cyclopentadienylliganden im Ferrocen durch ein einzelnes Atom nicht möglich¹¹⁵⁾. Dennoch gelang Osborne et al.⁴⁵⁾ 1975 die Darstellung eines ersten einfach siliciumverbrückten Ferrocenophans. Seitdem wurden ausgehend von Ferrocen (**126**) zahlreiche einatomig, heteroverbrückte Metallocenophane synthetisiert. Hetero[1]ferrocenophane sind sehr gespannte Systeme, die Ringöffnungspolymerisationen eingehen können. Dabei entstehen neuartige Polymere verschiedener Molekülmassen mit interessanten Eigenschaften. Diese werden wesentlich durch die Art der Heterobrücke bestimmt.

Neben der Darstellung von Ferrocenophanen wurden auch zahlreiche Synthesen für heteroverbrückte Metallocenophandichloride entwickelt. Das Interesse an diesen Sandwichverbindungen ist zum größten Teil auf deren technische Anwendung als Katalysatoren bei der Olefinpolymerisation zurückzuführen. Dabei zeigen die ansa-Brücken einen bemerkenswerten Einfluß zum einen auf die Bildung der Polymerisationsprodukte, zum anderen auf deren Taktizität und Struktur; man spricht daher von einem „ansa-Effekt“, der gegenwärtig intensiv untersucht wird¹¹⁶⁾.

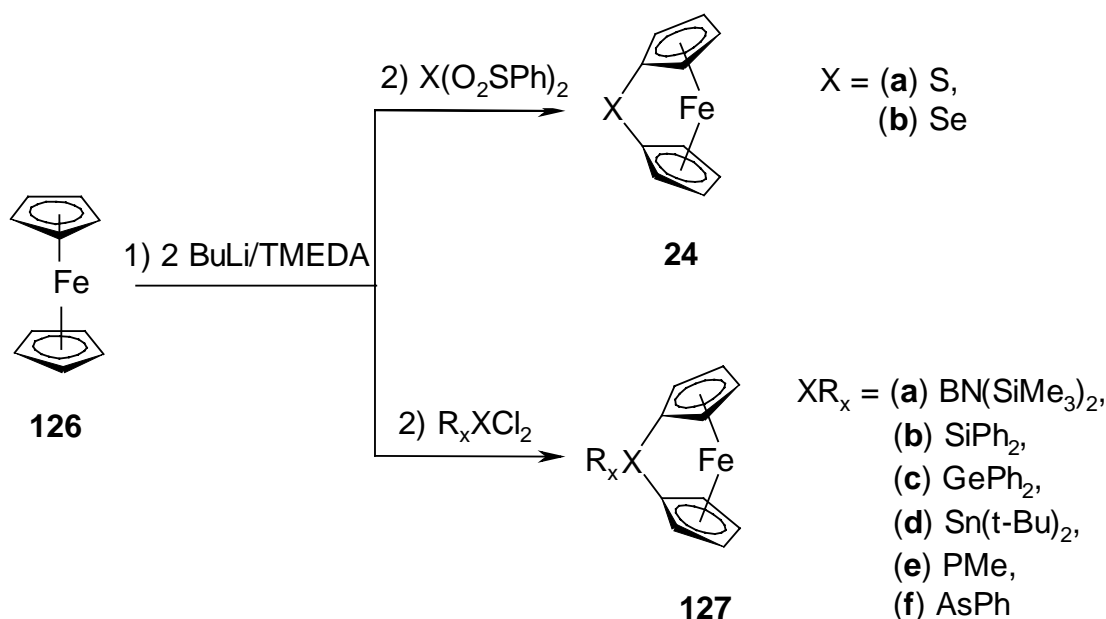
In dieser Arbeit sollte geprüft werden, ob sich die schon beschriebenen Dilithiumsalze des Thioethers **49** und des Bis(cyclopentadienyl)sulfons **103** als Liganden zur Darstellung von Metallocenophanen des Typs **22** oder **23** eignen. Zudem sollten analoge Untersuchungen an bereits bekannten disulfid-verbrückten Cyclopentadienen¹¹⁷⁾ unternommen werden.

**22****23**

X = S, SO₂, S₂
M₁ = Fe
M₂ = Zr, Ti

4.1 Synthese von Thia[1]metallocenophanen

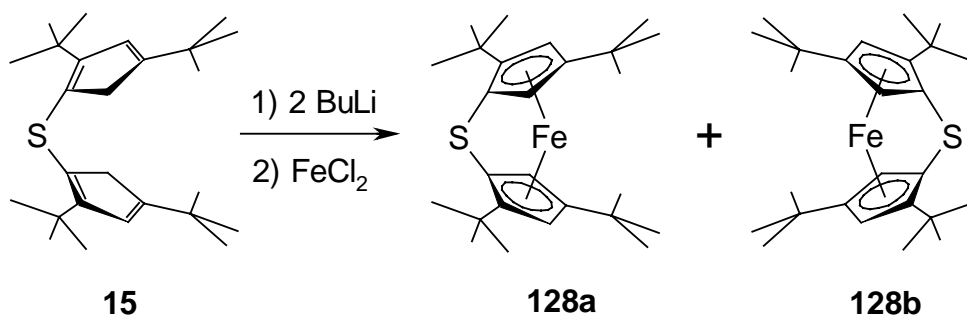
Eine einatomige Brücke X zwischen den Cyclopentadien-Einheiten bewirkt bei den Ferrocenkomplexen **24** bzw. **127** eine erhebliche Spannung. Dieser versuchen die Systeme durch eine Neigung der Cyclopentadienringe auszuweichen, wodurch sich eine gegenüber dem Ferrocen (**126**) aufgeweitete räumliche Struktur mit nicht paralleler Anordnung der beiden Cyclopentadienylliganden ergibt. Die Größe des Neigungswinkels der Cyclopentadienebenen ist dabei abhängig vom Kovalenzradius des jeweiligen Brückenatoms. [1]Ferrocenophane mit brückenständigen Hauptgruppenelementen der zweiten und höherer Achterperioden sind aus den Gruppen 14 (Si, Ge, Sn, Neigungswinkel $14\text{--}21^\circ$)^{45,46,53}, 15 (P, As, Neigungswinkel $23\text{--}27^\circ$)^{47,118} und 16 (S, Se, Neigungswinkel $26\text{--}31^\circ$)^{48,119} bekannt. Die bislang größte Aufweitung wurde beim borverbrückten Ferrocenophan **127a**¹²⁰ mit einem Winkel von 32.4° beobachtet, wohingegen die kleinsten Neigungswinkel bei Übergangsmetallbrücken der Gruppe 4 (Ti, Zr, Hf)¹²¹ mit ca. 6° auftreten.



Die heteroverbrückten Ferrocene **24** und **127** wurden ausschließlich ausgehend von Ferrocen (**126**) durch zweifache Lithiierung mit Butyllithium/TMEDA und anschließender Umsetzung mit entsprechenden Elektrophilen hergestellt. Im folgenden wird ein neuer Syntheseweg zur Darstellung von Hetero[1]ferrocenophanen vorgestellt. Die neue Methode geht von einem Liganden aus, der bereits das gewünschte Brückenatom und die

beiden Cyclopentadieneinheiten enthält. Dieser wird zuerst deprotoniert und anschließend mit Eisen(II)chlorid in den Sandwich-Komplex übergeführt.

- 40** Hierzu wurde das in *n*-Hexan gelöste Bis(cyclopentadienyl)sulfid **15** mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium deprotoniert, das erhaltene Dilithiumsalz des Thioethers **49** anschließend in Tetrahydrofuran aufgenommen und bei -30 °C mit wasserfreiem Eisen(II)chlorid umgesetzt.



Tatsächlich gelang auf diesem Weg eine Komplexierung des Di(lithium-cyclopentadienids) **49**. Nach chromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsansatzes mit *n*-Pentan an Aluminiumoxid B II-III konnte das erwartete *tert*-butylsubstituierte Thia[1]ferrocenophan **128** isoliert werden. Aus dem zunächst anfallenden luftempfindlichen, roten Öl ließen sich bei -40 °C dunkelrote Kristalle vom Schmp. 108 °C gewinnen.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Thiaferrocenophans **128** zeigt lediglich vier Resonanzsignale, die auf eine symmetrische Molekülstruktur schließen lassen. Zwei Singuletts bei $\delta = 1.29$ und 1.59 ppm sind jeweils zwei *tert*-Butylgruppen und zwei Dubletts bei $\delta = 4.18$ und 5.26 ppm mit einer Kopplungskonstante von 1.3 Hz den Wasserstoffatomen in 3,3'- und 5,5'-Position der Cyclopentadienylliganden zuzuordnen.

In heteroverbrückten Ferrocenophanen tritt die größte Spannung an den dem Heteroatom benachbarten Kohlenstoffatomen auf, wie es die ^{13}C -NMR-Signale dieser *ipso*-Kohlenstoffatome allgemein belegen. So weist im ^{13}C -NMR-Spektrum des Thia[1]ferrocenophans **128** der im Vergleich zum unsubstituierten, schwefelverbrückten Ferrocenophan **24a** mit $\delta(\textit{ipso}\text{-C}) = 14.3$ ppm starke Hochfeldshift des Resonanzsignals der

Brückenkohlenstoffatome bei $\delta = 4.09$ ppm auf eine wesentlich stärkere Ringspannung hin. Der bisher kleinste Wert für die chemische Verschiebung des Signals der Brückenkohlenstoffatome wurde bei dem selenverbrückten Metallkomplex **24b** mit $\delta = 5.6$ ppm beobachtet¹¹⁹⁾. Das Resonanzsignal der *ipso*-Kohlenstoffatome von **128** liegt mit $\delta = 4.09$ ppm noch unter diesem Wert und belegt damit die stärkste bisher an einem Brückenkohlenstoffatom aufgetretene Spannung eines [1]Ferrocenophans.

Zur Ermittlung der Bindungsverhältnisse im Metallkomplex **128**, insbesondere des Diederwinkels zwischen den beiden Cyclopentadienylliganden, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

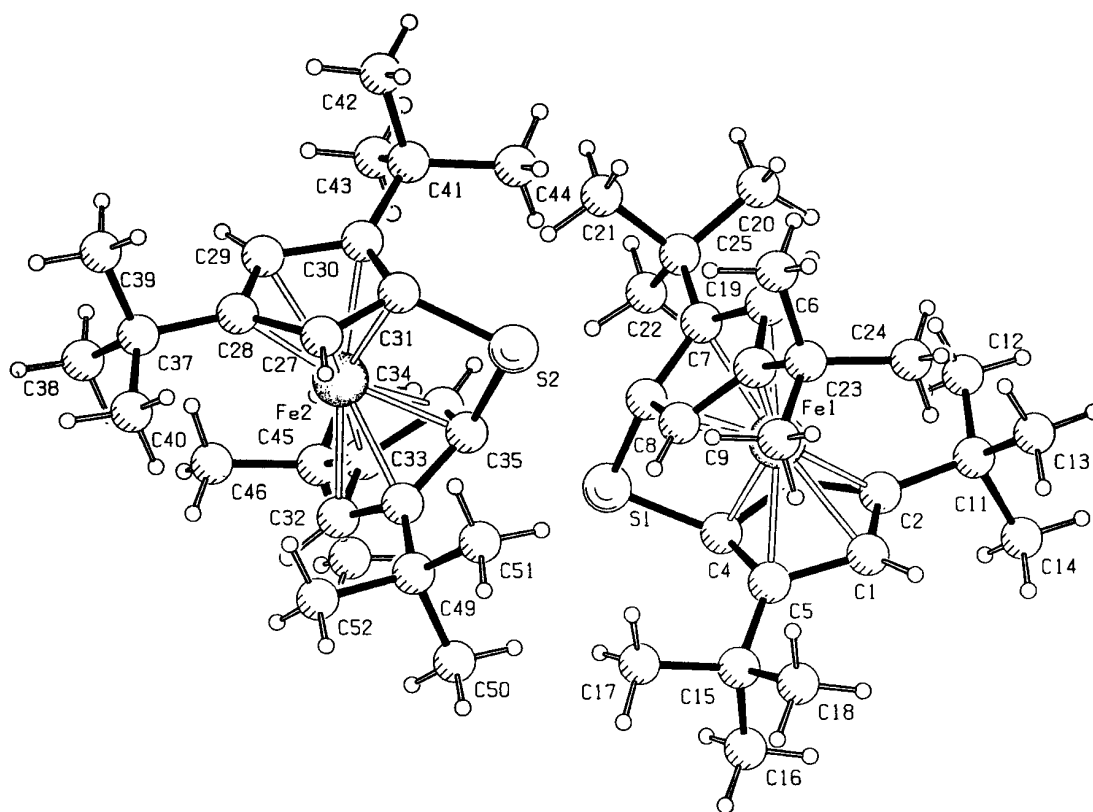


Abb. 6: Molekülgeometrie des *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophans (**128**) aus der Röntgenstrukturanalyse. Die Numerierung der Atome entspricht nicht der Nomenklatur.

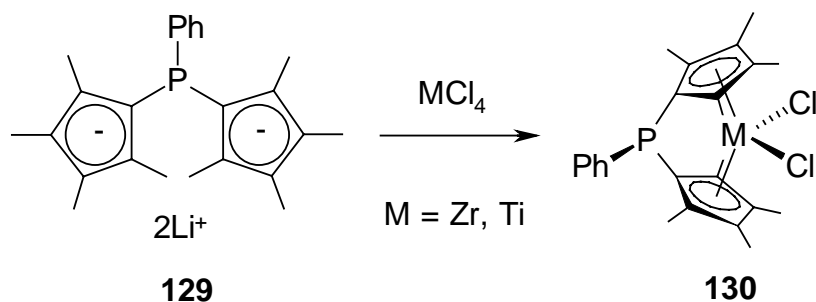
Der Eisenkomplex **128** weist eine triklone Geometrie mit der Raumgruppe P1 auf und liegt als racemische Verbindung vor (Abb. 6). Die Diederwinkel zwischen den Ebenen der Cyclopentadienylliganden betragen 29.9 bzw. 30.8° und sind somit nur geringfügig kleiner als der entsprechende Neigungswinkel des unsubstituierten Thia[1]ferrocenophans (**24a**) mit 31.1°. Trotz der „gekippten“ Cyclopentadienringe weicht die Konformation nur schwach von der ekliptischen mit einem Torsionswinkel C1-RC1-RC2-C6 (RC = Ringmittelpunkte) von 0.8° ab. Die Anordnung der Cp-Ringe bewirkt auch eine Verengung des Winkels RC1-Fe-RC2 auf 158° gegenüber 180° in Ferrocen (**126**).

Der Abstand des Eisenatoms zu der Verbindungslinie zwischen den Ringzentren im Racemat **128** beträgt 0.314 Å und ist damit kleiner als bei dem Thia[1]ferrocenophan (**24a**) (0.326 Å). Das gleiche gilt auch für den Eisen-Schwefelabstand von 2.75 Å bei **128** gegenüber 2.79 Å im unsubstituierten Ferrocenophan **24a**. Auf eine stärkere Strukturverzerrung des substituierten Eisenkomplexes **128** gegenüber dem Thia[1]ferrocenophan (**24a**) weisen sowohl die größeren C-S-C Brückenwinkel mit 90.2 bzw. 91.2° gegenüber 89.03°, als auch die Winkel zwischen den Cp-Ebenen und der exocyclischen C-S-Bindung (**24a**: 29.74 und 31.14°; **128**: 28.8 und 29.1°) hin. Zu einer zusätzlichen Verzerung von **128** tragen die aus den Cyclopentadienebenen herausragenden *tert*-Butylsubstituenten bei. Die zur Brücke benachbarten *tert*-Butylgruppen stehen mit 14.15 bis 15.47° deutlich aus den Ebenen der Cyclopentadienringe heraus; die weiter vom Schwefel entfernten *tert*-Butylgruppen weichen um 4.38 bis 6.41° von den Ringebenen ab.

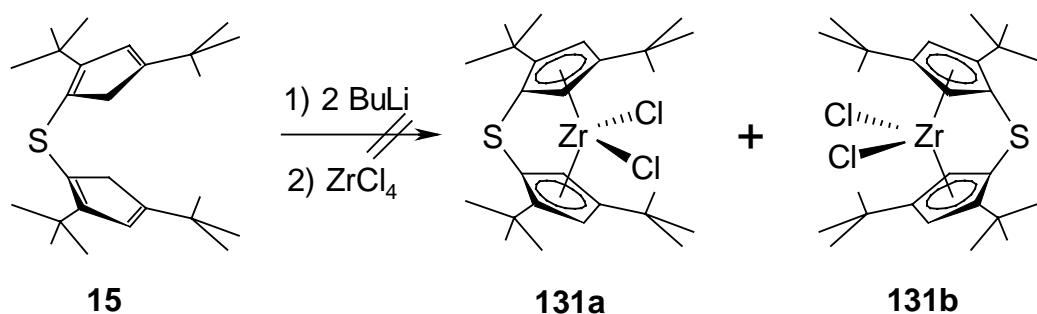
Bei der Komplexierung des Bis(cyclopentadienyl)sulfids **15** zum Racemat **128** konnte weder die Bildung der entsprechenden *meso*-Form noch die Entstehung zweikerniger Eisenkomplexe beobachtet werden.

Das bei der Darstellung des schwefelverbrückten Ferrocenophans **128** mit Erfolg angewendete Syntheseverfahren, Dianionen heteroverbrückter Cyclopentadienid-Liganden mit Metallsalzen zu komplexieren, ist für Synthesen heteroverbrückter Zirconocenophandichloride eine gängige Methode. So konnten z. B. Parkin et al.¹¹⁶⁾ durch Komple-

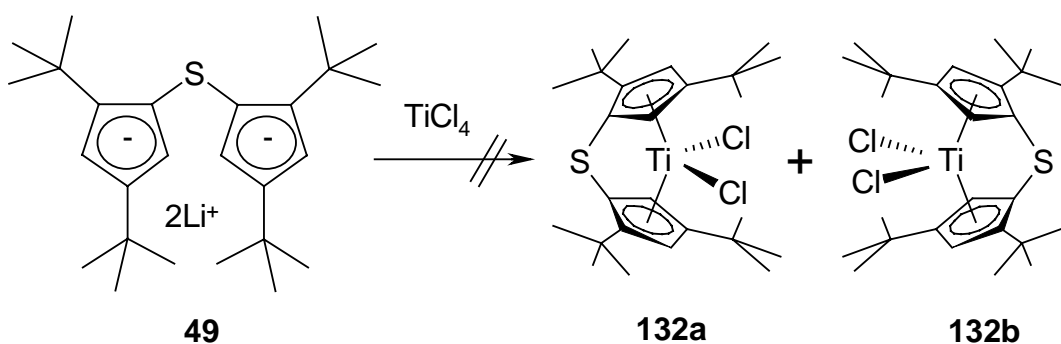
xierung des Dilithiumsalzes **129** mit Zirkonium- bzw. Titantetrachlorid die phosphorverbrückten Metallocenophandichloride **130** erhalten.



- 41** In Analogie hierzu wurde das Tetra-*tert*-butyl-dicyclopentadienyl-sulfid **15** mit *n*-Butyllithium deprotoniert, das Dianion **49** anschließend in Toluol aufgenommen und nach Zugabe von Zirkoniumtetrachlorid zwölf Stunden zum Sieden erhitzt.

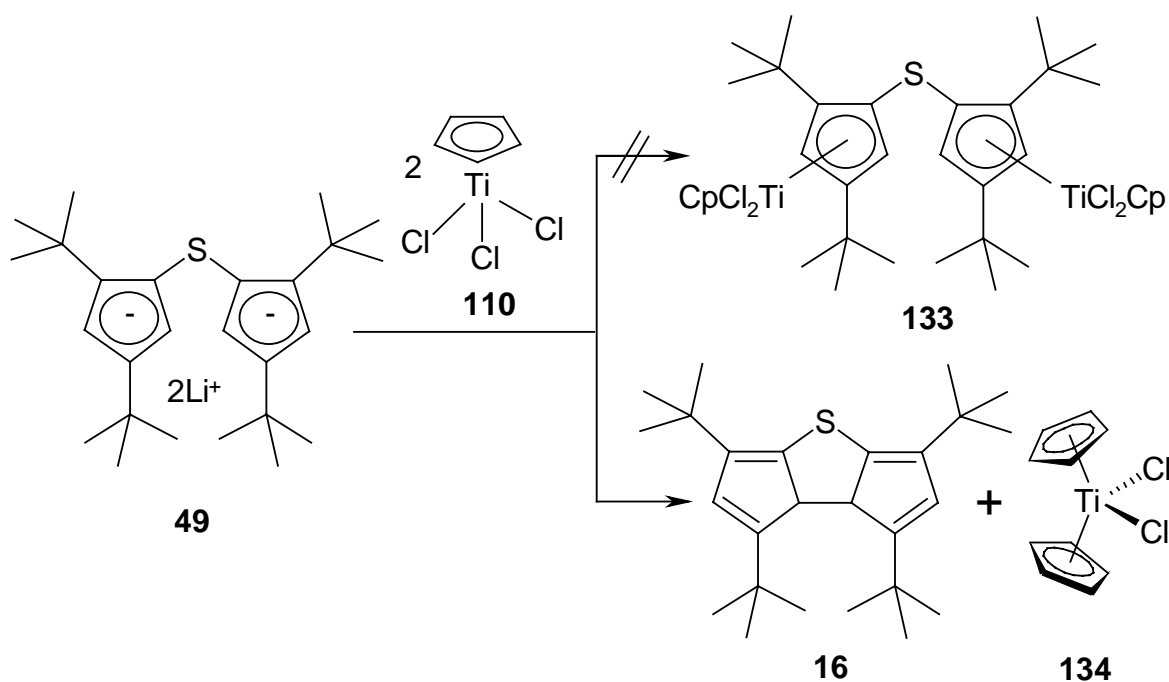


- Entgegen den Erwartungen konnte dabei das Thia[1]zirconocenophandichlorid **131** jedoch nicht isoliert werden. Möglicherweise wird die Bildung von **131** durch einen Angriff des Zirkoniumtetrachlorids an der Schwefelbrücke verhindert. Auch könnten sterische Gründe für die mangelnde Tendenz des Dianions **49** zur Komplexbildung verantwortlich sein. Um letzteres zu prüfen, wurde versucht, das schwefelverbrückte Titanocenophandichlorid **132** darzustellen, da Titan einen kleineren Kovalenzradius als Zirkonium
- 42** besitzt. Dazu wurde das Dilithiumsalz **49** des Bis-cyclopentadienyl-sulfids **15** bei -90 °C in Tetrahydrofuran mit Titantetrachlorid umgesetzt und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt.



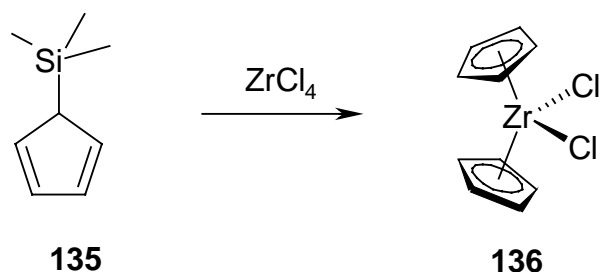
Obwohl bei der Zugabe des Titantetrachlorids ein Farbumschlag von Gelb zu intensivem Rot erfolgte, konnte der erwartete Titankomplex **132** nicht erhalten werden. Vielmehr kam es durch intramolekulare oxidative C,C-Kupplung des Dilithiumsalzes **49** zur Bildung des Dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophens **16** in 81 %iger Ausbeute.

Um zu prüfen, ob das Dianion **49** mit anderen Titanreagenzien Komplexe bildet, wurde **43** das Dilithiumsalz **49** des Bis(cyclopentadienyl)sulfids **15** mit zwei Äquivalenten Cyclopentadienyl-titantrichlorid (**110**) in Tetrahydrofuran umgesetzt.

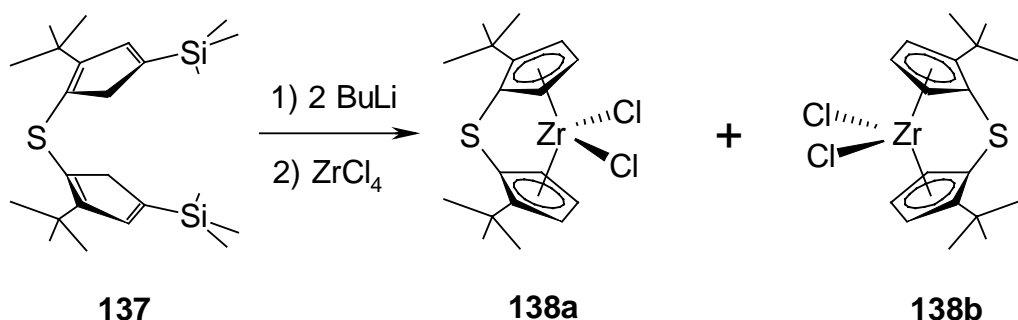


Anstelle des zweikernigen Titankomplexes **133** bildete sich jedoch neben Titanocendichlorid (**134**) auch in diesem Fall nur das Oxidationsprodukt **16** des Edukts in 22 %iger Ausbeute. Dieses Ergebnis zeigt, daß Titanreagenzien offenbar nicht zur Komplexierung des Bis-cyclopentadienyl-sulfids **49** geeignet sind.

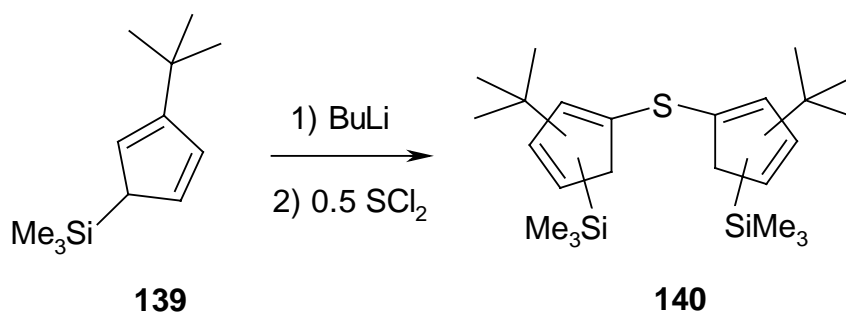
Eine andere Möglichkeit zur Darstellung von Zirconocendichloriden bietet die seit langem bekannte Reaktion trimethylsilylsubstituierter Cyclopentadiene mit Zirconiumtetrachlorid zu den entsprechenden Zirconocendichloriden¹²²⁾. So führt die Umsetzung des 5-Trimethylsilyl-cyclopentadiens (**135**) mit Zirconiumtetrachlorid zum Zirconocendichlorid (**136**).



Da sich diese Methode auch zur Darstellung des Thia[1]zirconocenophandichlorids **138** anbot, sollte zunächst der dafür erforderliche Bis-trimethylsilyl-cyclopentadienyl-thioether **137** dargestellt werden.

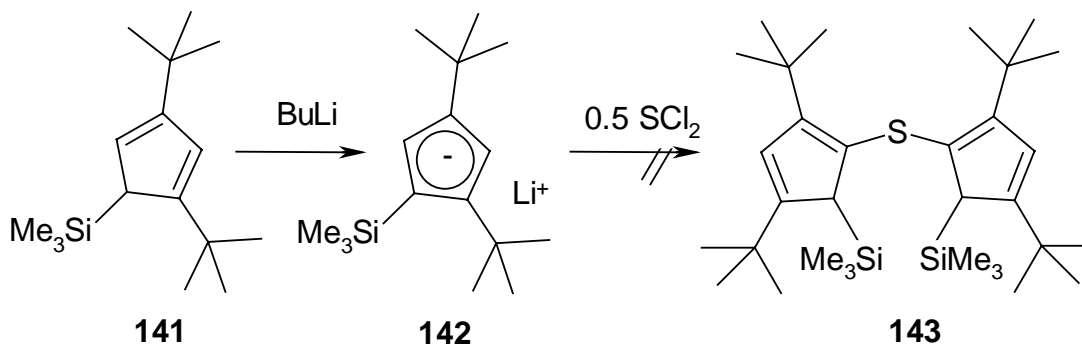


44 Dazu wurde 2-*tert*-Butyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadien (**139**) mit *n*-Butyllithium deprotoniert und anschließend bei -15 °C mit 0.5 Äquivalenten Schwefeldichlorid in Tetrahydrofuran umgesetzt.



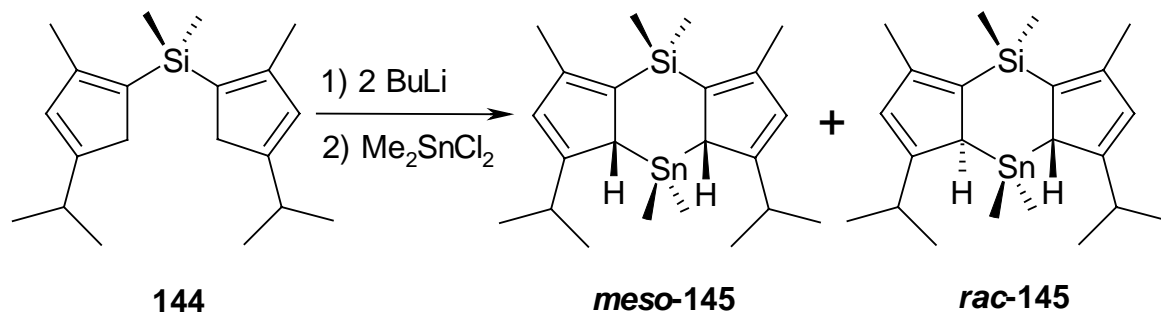
Wider Erwarten konnte dabei jedoch neben Edukt **139** nur ein Regioisomeren-Gemisch **140** erhalten werden, das sich weder chromatographisch noch destillativ trennen ließ.

Bei der Verknüpfung zweier 1,3-Di-*tert*-butyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadiene (**141**) mit einer Schwefelbrücke ist hingegen keine Bildung von Regioisomeren zu erwarten. Nach Literaturbefunden wird das Lithiumcyclopentadienid **142** regioselektiv in 3-Position **45** elektrophil substituiert¹¹⁷⁾. Daher wurde **141** mit *n*-Butyllithium in das Lithiumsalz **142** übergeführt und dieses anschließend mit Schwefeldichlorid umgesetzt.

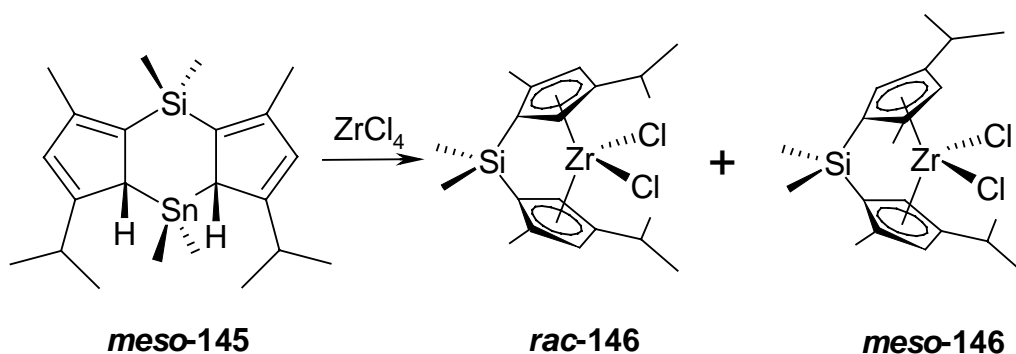


Nach der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes konnte ein braunes Öl isoliert werden, dessen ¹H-NMR-Spektrum jedoch wiederum nur auf ein Produktgemisch hinwies. Das Massenspektrum zeigt neben einem Molekülpeak für den erwarteten Thioether **143** auch solche für einfach trimethylsilylierte Produkte, die nicht abgetrennt werden konnten. Zudem sind auch Regioisomere in Bezug auf die Schwefelbrücke nicht auszuschließen.

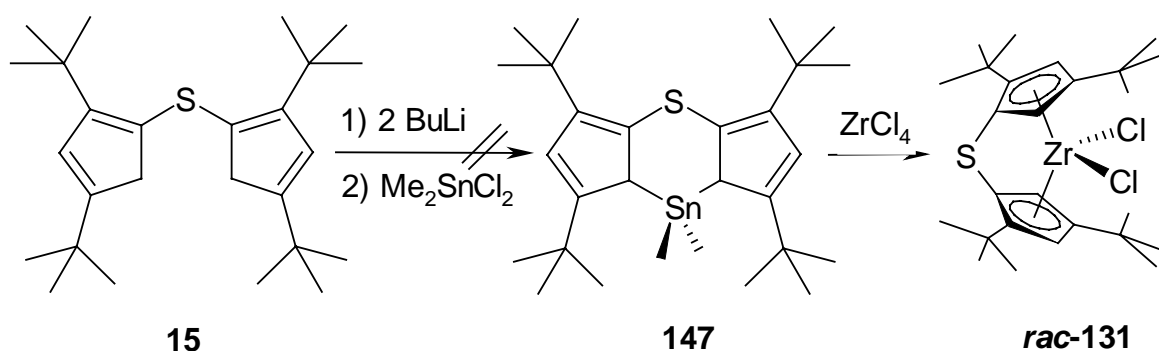
Bei einer weiteren Methode zur Darstellung von Zirconocenen aus silylverbrückten Edukten wird zunächst eine Zinnbrücke in den Liganden eingeführt, die bei Zusatz von Zirconiumtetrachlorid unter Ausbildung eines Zirconiumkomplexes eliminiert wird. Brintzinger et al.¹²³⁾ überführten dazu alkylsubstituierte Silylcyclopentadiene, wie z. B. **144**, in die Silastannatetrahydro-s-indacene *meso*-**145** und *rac*-**145**.



Nach Abtrennung der *meso*-Verbindung **145** durch Rekristallisation aus Diethylether führte deren Umsetzung mit Zirconiumtetrachlorid zu *rac*- und *meso*-Isomeren des siliciumverbrückten Zirconocenophandichlorids **146** im Verhältnis 1:9.



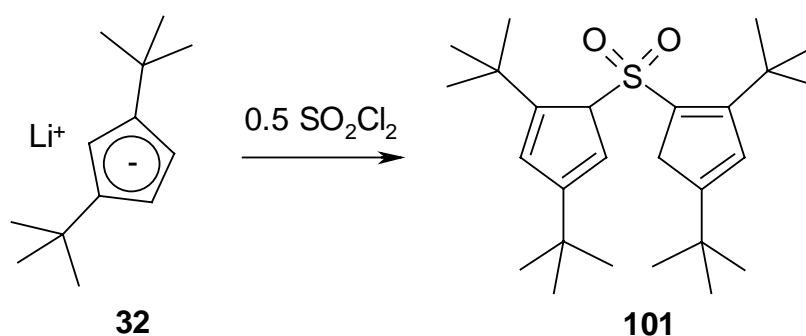
Durch Übertragung dieser Methode auf das schwefelverbrückte Cyclopentadien **15** sollten über das Silastanna-s-indacen **147** schwefelverbrückte Zirconocendichloride wie z. B. **46** *rac*-**131** zugänglich sein. Hierzu wurde der Thioether **15** nach Deprotonierung mit Dimethylzinndichlorid umgesetzt.



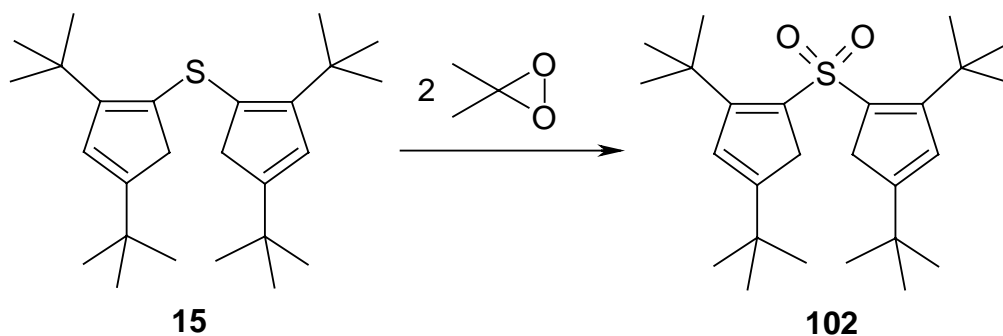
Dabei konnte jedoch eine Bildung des Stannathia-s-indacens **147** nicht beobachtet werden. Der nach der Aufarbeitung erhaltene ölige Rückstand lieferte nach massenspektrometrischer Untersuchung keinen Hinweis auf den Einbau einer Dimethylstannaneinheit.

Nach der erfolgreichen Synthese des schwefelverbrückten Ferrocenophans **128** aus dem Thioether **15** schien auch eine analoge Synthese für einen SO_2 -verbrückten Übergangsmetallkomplex ausgehend von dem bekannten Liganden **101** aussichtsreich.

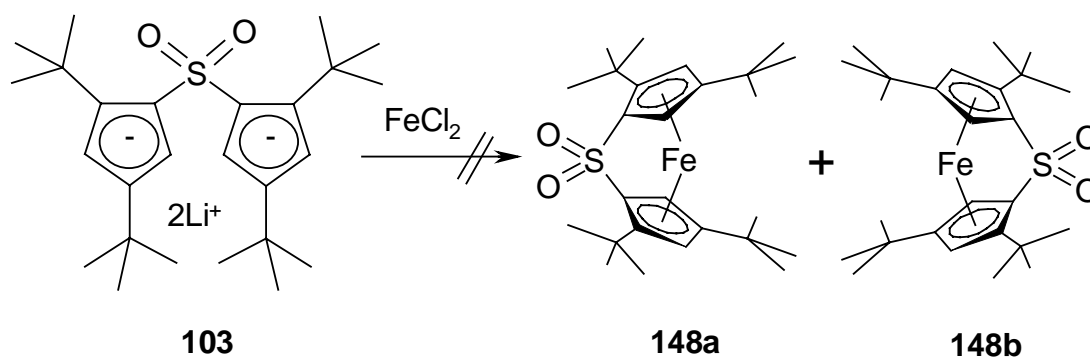
Da das isomerenreine Bis(cyclopentadienyl)sulfon **101** bei der Umsetzung des Lithium-1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienids (**32**) mit Sulfurylchlorid bislang nur in 10 %iger Ausbeute^{38,39)} gewonnen werden konnte, wurde zunächst versucht, einen ergiebigeren Zugang zu dem sulfonverbrückten Cyclopentadien **101** zu erschließen.



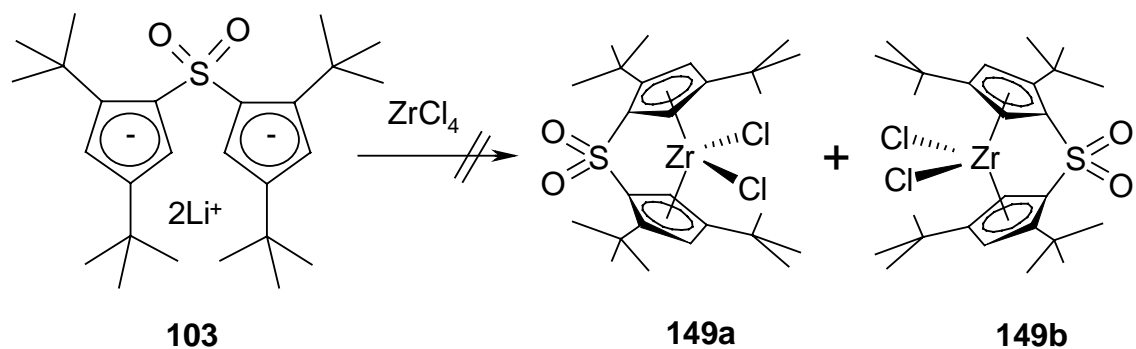
47 Dazu wurde das Tautomerengemisch des Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)sulfids (**15**) mit zwei Äquivalenten Dimethyldioxiran in Dichlormethan bei -50°C umgesetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt.



Dabei konnte ein Tautomerengemisch des Sulfons **102** als gelbes Öl mit einer deutlich **48** gesteigerten Ausbeute von 81 % isoliert werden. Durch Deprotonierung mit *n*-Butyllithium/TMEDA resultiert das bereits bekannte Dilithiumsalz **103**, das anschließend mit Eisen(II)chlorid umgesetzt wurde.



Wider Erwarten konnte jedoch die Bildung des sulfonverbrückten *rac*-Ferrocenophans **148** nicht beobachtet werden. Auch Versuche zur Darstellung eines SO₂-verbrückten **49** Zirconocendichlorids durch Umsetzung des Dilithiumsalzes **103** mit Zirconiumtetrachlorid in siedendem Dichlormethan führten nicht zum Erfolg.



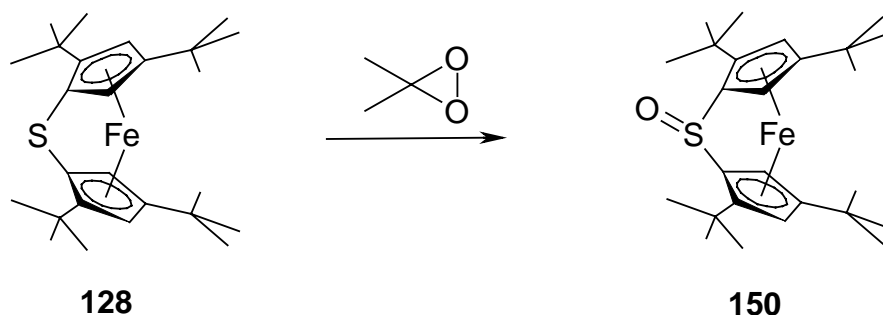
Sowohl dünn-schichtchromatographische Untersuchungen während der Reaktion als auch die spektroskopischen Daten des nach Aufarbeitung erhaltenen öligen Rückstands ergaben keinen Hinweis auf die Bildung des gewünschten Thia[1]zirconocenophan-dioxids **149**.

Da SO_2 -verbrückte Metallocenophane auch durch Oxidation des Schwefels von Thia[1]metallocenophanen wie z. B. **128** zugänglich sein könnten, sollten zunächst die chemischen Eigenschaften dieses schwefelverbrückten Eisenkomplexes näher untersucht werden.

4.2 Eigenschaften des Thia[1]ferrocenophans **128**

Zur Untersuchung der chemischen Eigenschaften des Thia[1]ferrocenophans **128** wurden sowohl Versuche zur Oxidation des Schwefels und des Eisens als auch solche zur Polymerisation durchgeführt. Darüber hinaus sollten die Halbstufenpotentiale dieses Moleküls mit Hilfe cyclovoltammetrischer Messungen ermittelt werden.

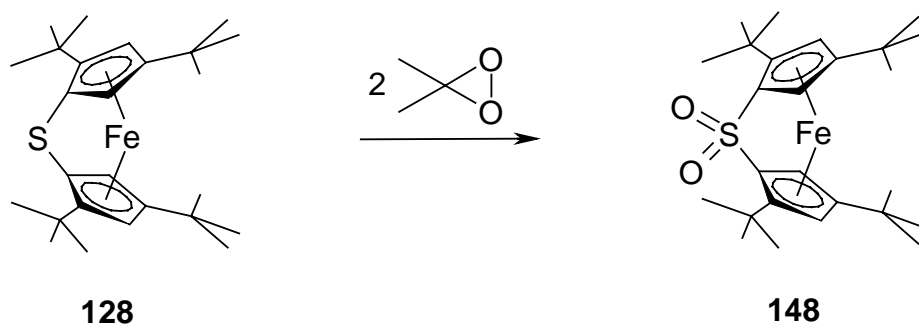
Zur S-Oxidation des Thia[1]ferrocenophans **128** sollte das bereits bei Schwefeloxidationen der Thiatriquinane eingesetzte Dimethyldioxiran (vgl. Kapitel 2.2) als Oxidationsmittel Anwendung finden. Dadurch könnte neben dem sulfoxidverbrückten Ferrocenophan **150** auch ein Zugang zu dem unbekannten sulfonverbrückten Ferrocenophan **148** eröffnet werden, dessen Darstellung ausgehend von Dilithiumsalz **103** mit Eisen(II)-chlorid (vgl. Kapitel 4.1) bislang nicht möglich war. Zu diesem Zweck wurde das *rac*-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophan **128** in Dichlormethan bei -50 °C mit äquimolaren Mengen einer Dimethyldioxiran-Acetonlösung versetzt. Im folgenden wird aus Gründen der Übersichtlichkeit in den Reaktionsgleichungen stellvertretend für die Racemate nur jeweils ein Enantiomer aufgeführt.



Tatsächlich erhielt man nach chromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsansatzes neben geringen Mengen des Edukts eine rosafarbene, sehr polare Zone, die nach Entfernen der Lösungsmittel das erwartete Sulfoxid **150** als rote Kristalle mit einem Zers.-P. von 138-140 °C lieferte. Ein Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums des *rac*-Thia[1]ferrocenophanoxids **150** mit dem Kernresonanzspektrum des Edukts **128** zeigt eine Verdoppelung des Signalsatzes im Fall von **150**. Dies belegt, daß durch die Oxidation des Schwefels eine Aufhebung der C₂-Symmetrie im Molekül erfolgt, so daß es sich bei dem SO-Ferrocenophan **150** im Gegensatz zum S-Ferrocenophan **128** um eine unsymmetrische

Verbindung handelt. Die ^{13}C -NMR-Daten der *ipso*-Kohlenstoffatome von **150** sind mit $\delta = 24.12$ und 27.13 ppm im Vergleich zu denen von **128** mit $\delta = 4.09$ ppm Tieffeldverschoben und belegen damit eine deutlich geringere Strukturverzerrung an den der Schwefelbrücke benachbarten Kohlenstoffbindungen. Die Bildung des Sulfoxids **150** konnte zudem durch ein Massenspektrum und die SO-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum bei 1086 cm^{-1} bestätigt werden. Aufgrund der Zersetzlichkeit dieser Verbindung konnte keine korrekte CH-Analyse erhalten werden.

Nach der erfolgreichen Synthese des Thia[1]ferrocenophanoxids **150** schien auch eine **51** Oxidation von **128** zum Sulfon **148** möglich zu sein. Hierzu wurde das Racemat des schwefelverbrückten Ferrocens **128** mit Dimethyldioxiran im Verhältnis 1:2 umgesetzt.



Erwartungsgemäß konnte dabei nach chromatographischer Aufarbeitung das *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophandioxid (**148**) als rote Kristalle vom Schmp. $161\text{--}164\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewonnen werden. Dieses besitzt eine zweizählige Drehachse, wodurch das ^1H -NMR-Spektrum im Vergleich zum Kernresonanzspektrum des SO-verbrückten Ferrocenophans **150** lediglich die Hälfte der Signale aufzeigt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **148** weist die Lage des Brückenkohlenstoffatoms bei $\delta = 41.36$ ppm auf eine gegenüber dem SO-Ferrocenophan **150** deutlich verringerte Strukturverzerrung hin. Die UV-Spektren der drei neuartigen S-, SO-, und SO_2 -Ferrocenophane (**128**, **150** und **148**) zeigen die kurzwelligsten Absorptionsbanden zwischen 265 und 273 nm. Sie liegen damit im Wellenlängenbereich der kurzwelligsten UV-Bande des Ferrocens (**126**) mit 270 nm, die aufgrund von Hückel MO-Kalkulationen als Ligand-Metall Charge-Transfer-Bande¹¹⁹⁾ aufgefaßt werden kann. Die beiden längstwelligen Absorptionsbanden des Ferrocens (**126**) bei 325 und 440 nm werden als HOMO/LUMO-Übergänge interpretiert. Die der 325 nm-Bande entsprechenden d-d Übergänge der schwefelverbrückten Ferrocen-

nophane (**128**, **150** und **148**) sind in den UV-Spektren bei 320, 324 und 325 nm wiederzufinden. Dagegen sind die vibronischen Übergänge niedrigster Energie der Thia[1]ferrocenophane (**128**, **150** und **148**) im Vergleich zu **126** rotverschoben. Diese bathochrome Verschiebung beträgt beim SO₂-Ferrocenophan **148** 44 nm, beim SO-Ferrocenophan **150** 56 nm und beim S-Ferrocenophan **128** sogar 67 nm und zeigt sich in der Farbvertiefung der dunkelroten Kristalle von S-Ferrocenophanen (**128**, **150** und **148**) gegenüber dem orangefarbenen Ferrocen (**126**). Diese Rotverschiebung deutet auf stark abgewinkelte Cyclopentadienylliganden hin.

Um Informationen über die Redox Eigenschaften der S-Ferrocenophane (**128**, **150** und **148**) zu erhalten, wurden cyclovoltammetrische Messungen vorgenommen. Dabei zeigt das Cyclovoltammogramm des S-Ferrocenophans **128** drei quasi-reversible Halbstufenpotentiale bei $E_{1/2}^1 = 0.36$ V, $E_{1/2}^2 = 0.72$ V und $E_{1/2}^3 = 1.04$ V bei einer Scangeschwindigkeit von 200mV/s (Abb. 7).

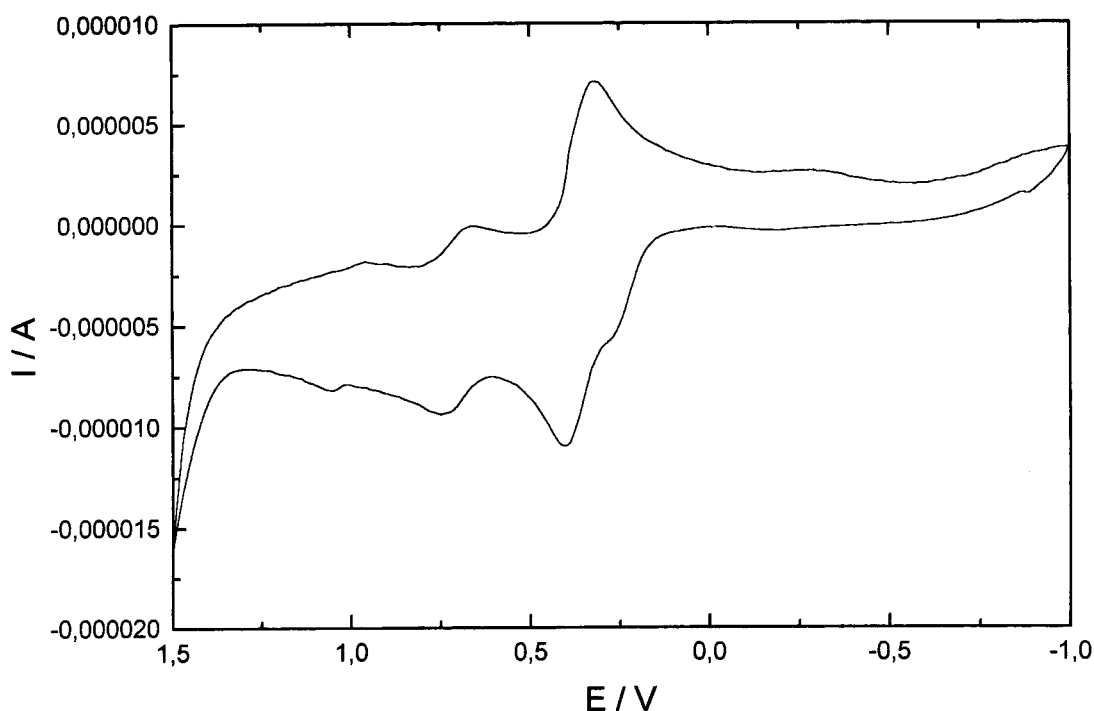


Abb. 7: Cyclovoltammogramm des S-Ferrocenophans **128** (0.1 M Tetra-butylammonium-hexafluorophosphat in Dichlormethan, 20 °C, 10⁻³ mol/l, 200 mV/s, Arbeitselektrode Pt-Knopf, Referenzelektrode Pt-Blech [1 cm²], Bezugselektrode SCE).

Dabei dürfte zunächst eine Oxidation der Ferroceneinheit zum Ferrocenium-Derivat erfolgen, aus dem durch intramolekulare Oxidation des Schwefels ein Schwefelradikal-Kation gebildet wird. Die Reduktion des Ferroceniums zu Eisen(II) ermöglicht eine erneute Oxidation zu Eisen(III). Durch intramolekulare Oxidation des Schwefelradikal-Kations entsteht ein Schwefeldikation, und wiederum kann eine Oxidation am Eisen stattfinden (Abb. 8). Intramolekulare Redoxreaktionen sind von Ferrocenen mit substituierten Benzochromtricarbonyleinheiten bekannt¹²⁴⁾.

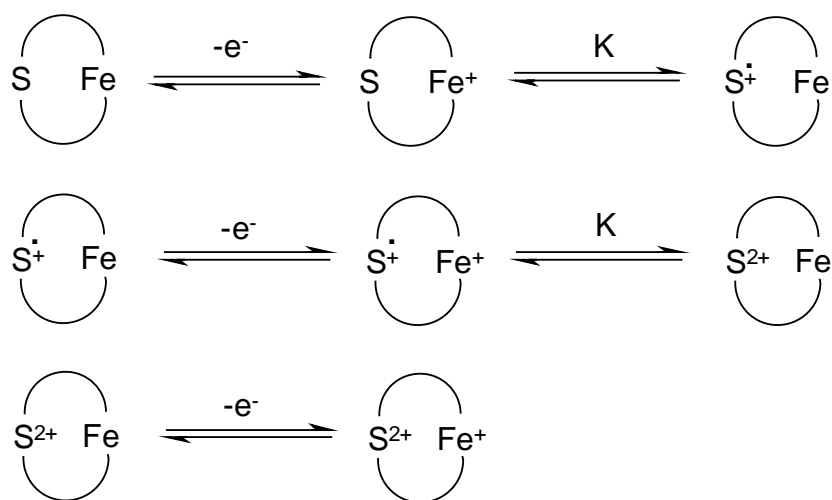


Abb. 8: Elektrochemische Oxidation des Thia[1]ferrocenophans **128**.

Der Vergleich des ersten Halbstufenpotentials des S-Ferrocenophans **128** $E_{1/2}^1 = 0.36 \text{ V}$ mit dem des Ferrocens (**126**)¹²⁵⁾ bei $E_{1/2} = 0.45 \text{ V}$ zeigt, daß sich das schwefelverbrückte Ferrocenophan **128** bereits bei geringerer Elektrodenspannung oxidieren läßt. Die weiteren Oxidationsschritte des S-Ferrocenophans **128** liegen mit 0.72 V und 1.04 V aufgrund der bereits im Molekül befindlichen positiven Ladungen wesentlich höher.

Abb. 9 zeigt das Cyclovoltammogramm des SO-Ferrocenophans **150** bei einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s . Dieses weist zwei irreversible Oxidationsstufen bei $E_{\text{ox}}^1 = 0.56 \text{ V}$ und $E_{\text{ox}}^2 = 0.92 \text{ V}$ auf.

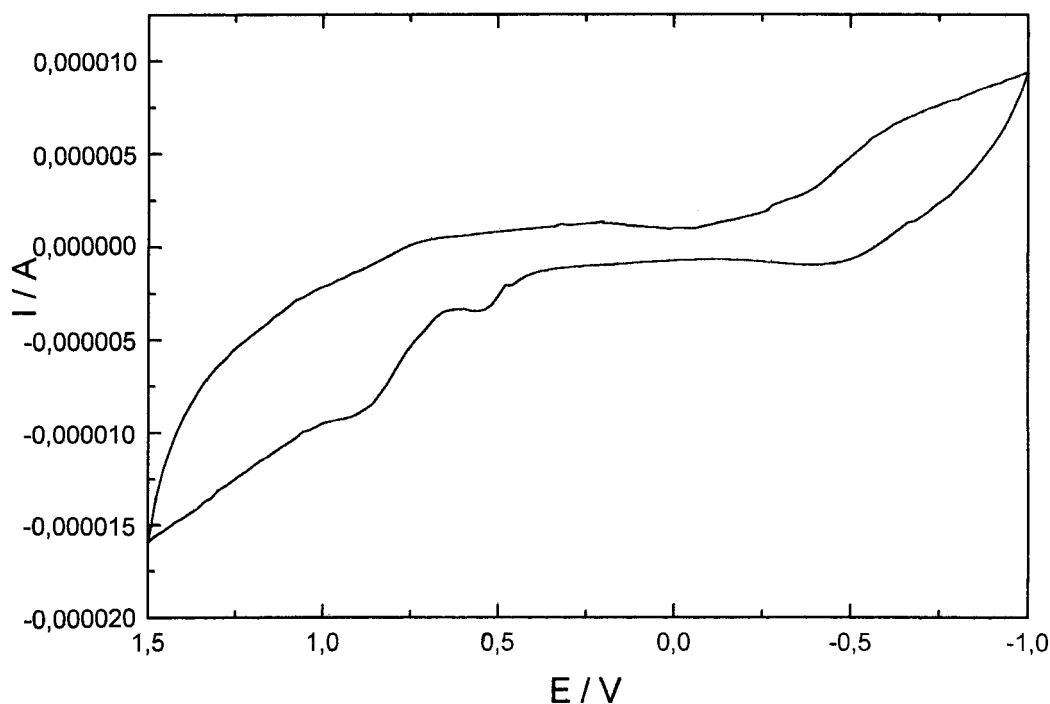


Abb. 9: Cyclovoltammogramm des SO-Ferrocenophans **150** (0.1 M Tetra-butylammonium-hexafluorophosphat in Dichlormethan, 24 °C, 10^{-3} mol/l, 100 mV/s, Arbeitselektrode Pt-Knopf, Referenzelektrode Pt-Blech [1 cm²], Bezugselektrode SCE).

Das Thia[1]ferrocenophanoxid **150** wird im ersten Oxidationsschritt in ein Ferrocenium-Derivat übergeführt (Abb. 10). Dieses liefert anschließend durch intramolekulare Oxidation des Schwefels und erneute Oxidation des Eisenatoms ein Radikaldikation, welches jedoch nicht, wie in Abb. 8 für Thia[1]ferrocenophan **128** beschrieben, durch intramolekulare Oxidation des Schwefelradikal-Kations stabilisiert werden kann. Das Cyclovoltammogramm von **150** zeigt kein Reduktionssignal und belegt damit die Zersetzung des Radikaldikations. Die erste Oxidationsstufe des SO-Ferrocenophans mit 0.56 V liegt im Vergleich zum Halbstufenpotential des Ferrocenophans **128** um 0.20 V höher, was auf den elektronenziehenden Effekt der SO-Gruppe im Ferrocenophan **150** zurückgeführt werden kann.

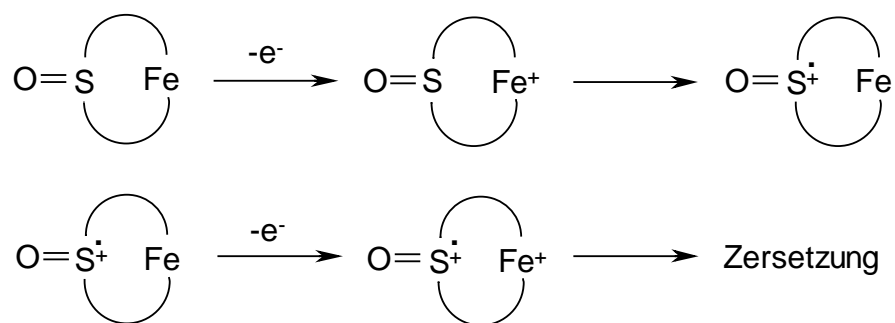
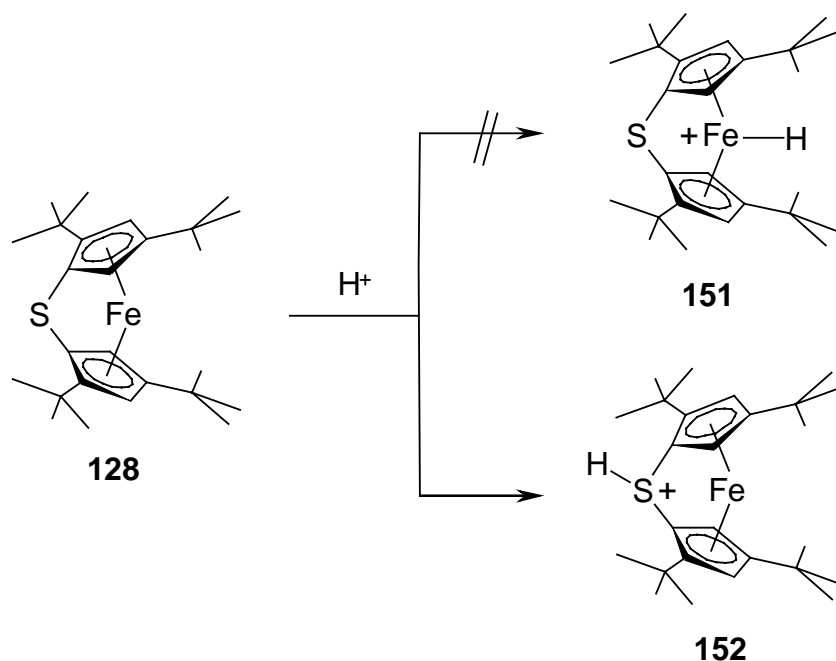


Abb. 10: Elektrochemische Oxidation des Thia[1]ferrocenophanoxids **150**.

Bei dem Versuch, ein Cyclovoltammogramm des SO₂-verbrückten Ferrocenophans **148** aufzunehmen, wurde kein Oxidationsschritt beobachtet, so daß lediglich eine Leitsalzkurve ermittelt werden konnte. Daher ist eine Bildung des Ferroceniumions von **148** unter diesen Bedingungen auszuschließen, was auf die SO₂-Gruppe als starken Elektronenakzeptor zurückzuführen sein dürfte.

Eine Gegenüberstellung der cyclovoltametrischen Meßergebnisse der Thia[1]ferrocenophane **128**, **148** und **150** zeigt, daß mit abnehmendem -M-Effekt der Brücke im Ligandensystem die Oxidation zum Ferrocenium begünstigt ist. Das Halbstufenpotential des Ferrocens (**126**) liegt in dieser Reihe zwischen denen des Thia[1]ferrocenophans **128** und des Thia[1]ferrocenophanoxids **150**. Das niedrigere Halbstufenpotential von **128** gegenüber dem von **126** kann mit den Elektronendonoreigenschaften des Schwefelatoms begründet werden.

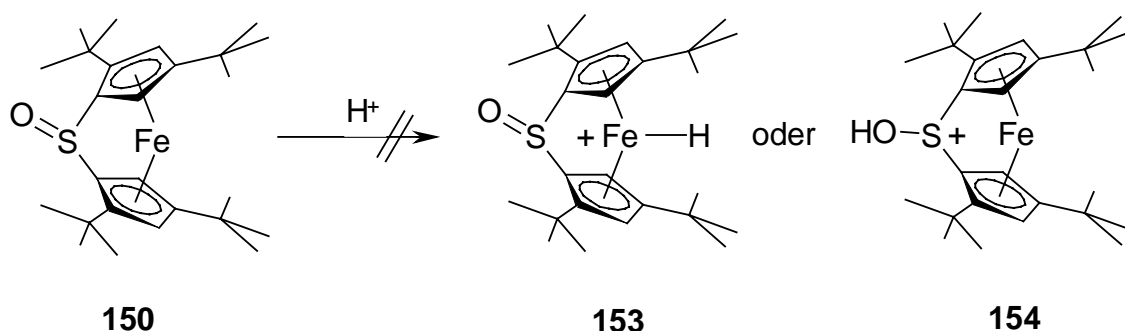
Um Wechselwirkungen zwischen dem Schwefel- und dem Eisenatom im Ferrocenophansystem näher untersuchen zu können, waren Protonierungsversuche von Interesse. In Analogie zum Ferrocen (**126**) könnte durch nicht oxidierende Säuren eine reversible **52** Protonierung am Metallzentrum eintreten⁹⁴⁾. Daher wurde eine Lösung des S-Ferrocenophans **132** mit Trifluoressigsäure versetzt.



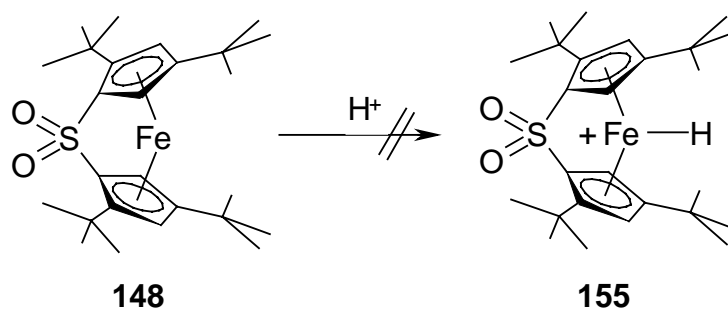
Obwohl bei Säurezugabe ein Farbumschlag der Reaktionslösung von Rot nach Gelb zu beobachten ist, wird nicht das Ferroceniumderivat **151**, sondern ausschließlich dessen S-Protonierungsprodukt **152** gebildet. So zeigt ein Vergleich der Elektronenspektren von **128** und **152** eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande von $\lambda = 507 \text{ nm}$ nach $\lambda = 475 \text{ nm}$, wohingegen bei Protonierung von Ferrocenen bathochrome Verschiebungen der UV-Banden beobachtet werden^{94,99}). Darüberhinaus ist eine Bildung von **151** auszuschließen, da im ^1H -NMR-Spektrum des Produkts kein Resonanzsignal im Bereich negativer chemischer Verschiebungen auftritt, wie es für eine Protonierung des Eisens in Ferrocenen charakteristisch ist. Die im Kernresonanzspektrum von **152** auftretenden vier Signale der *tert*-Butylgruppen bestätigen die unsymmetrische Struktur dieses Sulfoniumions. Aufgrund der positiven Ladung in **152** sind die Resonanzsignale der Ringprotonen gegenüber denjenigen des Edukts **128** zu tiefem Feld verschoben.

Die Protonierung des Thiaferrocenophans **128** ist irreversibel. So führt die Zugabe von Triethylamin zu einer Lösung des Protonierungsprodukts **152** in Dichlormethan lediglich zu braunen Zersetzungsprodukten; eine Rückbildung des Ferrocenophans **128** konnte aufgrund dünnschichtchromatographischer Untersuchungen ausgeschlossen werden.

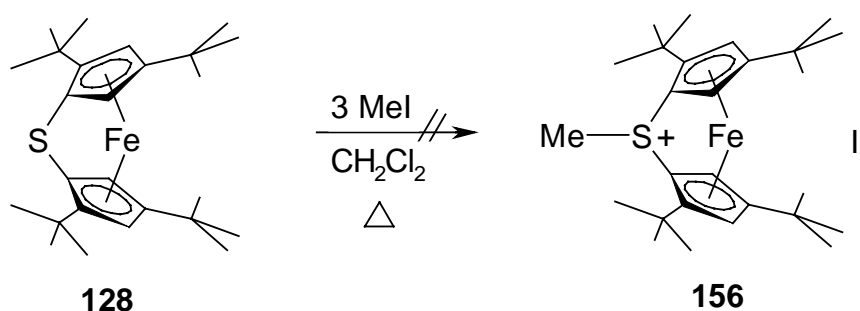
Bei analogen Versuchen zur Protonierung des Ferrocenophansulfoxids **150** mit Trifluor-
53 essigsäure konnte dagegen keine Farbänderung der roten Reaktionslösung beobachtet werden. Das ^1H -NMR-Spektrum wies jedoch auf ein Produktgemisch hin, wobei allerdings die erwarteten Protonierungsprodukte **153** oder **154** nicht identifiziert werden konnten.



Ebenso führte die Zugabe von Trifluoressigsäure zu einer Lösung des Ferrocenophan-
54 sulfons **148** in Dichlormethan zu keiner Änderung des UV-Spektrums der Reaktionslösung. Auch das ^1H -Kernresonanzspektrum enthielt keine Hinweise auf eine Bildung des Protonierungsprodukts **155**.

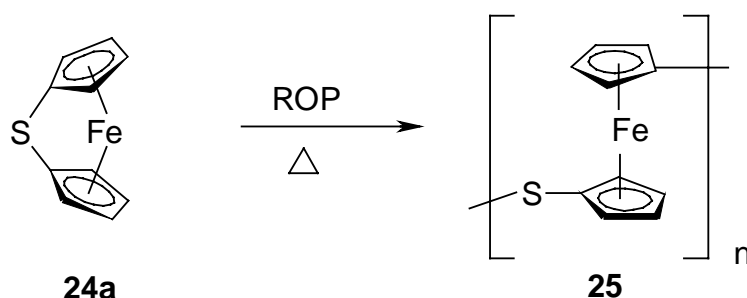


Nach der erfolgreichen Protonierung des Thia[1]ferrocenophans **128** schienen auch Ver-
55 suche zur Alkylierung dieses S-Ferrocenophans aussichtsreich. Daher wurde **128** in Dichlormethan mit einem Überschuß an Methyljodid versetzt und anschließend zehn Stunden zum Sieden erhitzt.



Nach Entfernen des Lösungsmittels lag ein öliges Rückstand vor, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jedoch nur Signale eines nicht zu identifizierenden Produktgemisches zeigte. Auch die massenspektrometrische Untersuchung lieferte keinen Hinweis auf die Bildung des erwarteten Methylierungsprodukts **156**. Alkylierungsversuche mit anderen Reagenzien wie Methyltriflat oder Trimethyloxonium-tetrafluoroborat führten zum gleichen Ergebnis. Dies läßt darauf schließen, daß entweder der elektrophile Angriff des Alkylierungsreagenzes am Schwefel aufgrund der in α -Position zur Brücke befindlichen *tert*-Butylgruppen sterisch behindert wird, oder aber eventuell gebildete Alkylierungsprodukte eine nur geringe Stabilität besitzen.

In den letzten Jahren ist die Ringöffnungspolymerisation (ROP) bei zahlreichen hetero[1]verbrückten Ferrocenophanen wie **127** untersucht worden^{45-47,118-120}. So bildet sich beim Erhitzen des Thia[1]ferrocenophans **24a** auf 150 °C ein orangefarbener Feststoff, dem die Struktur **25** zugeordnet wird, und der im Massenspektrum Oligomere mit bis zu vier Einheiten zeigt⁴⁸.

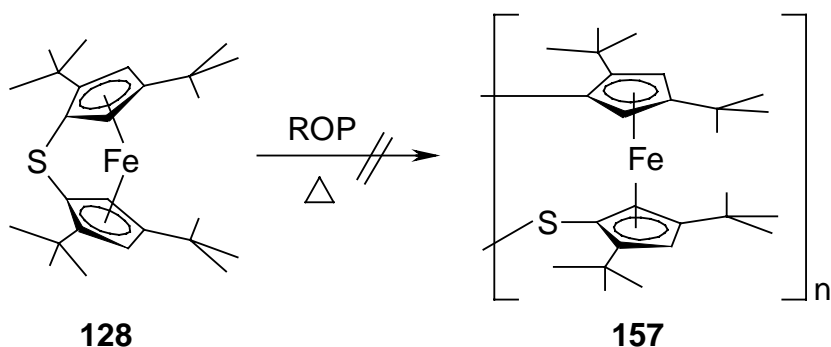


Das Polymer **25** ist in organischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Tetrahydrofuran unlöslich. Dagegen führten methylsubstituierte Derivate des Thia[1]ferrocenophans **24a** durch ROP zu löslichen Polymeren¹²⁰⁾. Für das Tetra-*tert*-butylsubstituierte Thia[1]ferrocenophan **128** sind daher ebenfalls lösliche Polymere bei ROP-Versuchen zu erwarten.

Neben der thermischen Ringöffnungspolymerisation sind auch die anionische ROP (induziert z. B. durch Butyllithium) und die katalytische ROP, bei der Platin^{II}, Platin⁰ und Palladium^{II} verwendet werden, bekannt¹²⁶⁾. Diese ermöglichen eine gezielte Synthese neuartiger Polyferrocenyle mit enger Molmassenverteilung und die Darstellung von Blockpolymeren, deren Eigenschaften und Anwendungsbereiche Gegenstand zahlreicher Untersuchungen sind¹²⁶⁾.

Thermische Ringöffnungspolymerisationsversuche sollten mit den Thia[1]ferrocenophanen **128** und **148** in einem Temperaturbereich vorgenommen werden, der sich zum einen an den entsprechenden Schmelzpunkten dieser Ferrocenophane, zum anderen an den Reaktionsbedingungen bereits bekannter ROP-Versuche heteroverbrückter [1]Ferrocenophane orientiert, die zwischen 150 und 190 °C polymerisieren^{53,119,120)}.

56 Thermische Polymerisationsversuche des S-Ferrocenophans **128** wurden daher bei Temperaturen von 130 bis 190 °C in Substanz durchgeführt.



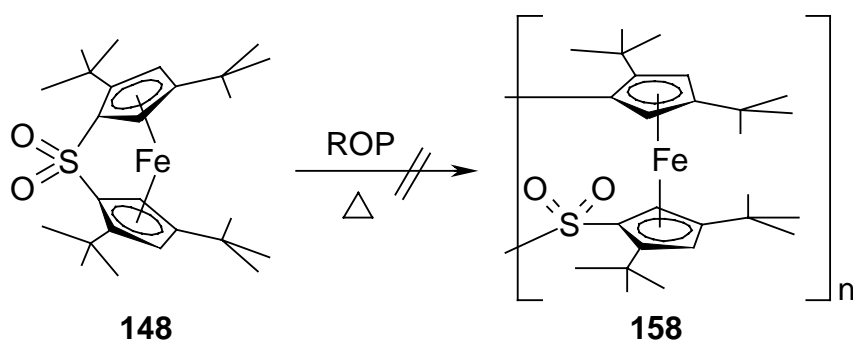
Die Massenspektren der Thermolyserückstände lieferten jedoch keinen Hinweis auf die Bildung von Oligomeren des Typs **157**. Während der Reaktion durchgeführte dünn-schichtchromatographische Untersuchungen zeigten eine allmähliche Zersetzung des Edukts.

Um nähere Informationen über die thermische Zersetzung und die Phasenübergänge von **57 128** zu erhalten, wurde ein DSC-Spektrum aufgenommen. DSC-Spektren literaturbekannter hetero[1]verbrückter Ferrocenophane^{53,119,120)} zeigen neben einem endothermen Schmelzprozeß einen exothermen Phasenübergang, der als ROP zu interpretieren ist. Das DSC-Spektrum des S-Ferrocenophans **128** weist dagegen nur zwei endotherme Phasenübergänge bei 88 °C und 104 °C auf, während ein exothermer Phasenübergang nicht zu beobachten ist. Der erste Übergang wird aufgrund der Änderung der Lichtdurchlässigkeit unter dem Mikroskop bei 90 °C einer Modifikation der Kristallstruktur, der zweite dem Schmelzvorgang zugeordnet. Nach dem zweiten endothermen Phasenübergang setzt oberhalb von 120 °C eine thermische Zersetzung des Edukts ein, wodurch entsprechende Phasenübergänge nach Abkühlung der Probe und erneutem Erhitzen nicht mehr zu beobachten sind.

Da sowohl die anionische als auch die katalytische ROP bei Raumtemperatur durchgeführt werden können, stellen diese gegenüber der thermischen Ringöffnungspolymerisation schonendere Methoden dar. Daher wurden auch Polymerisationsversuche mit dem Thia[1]ferrocenophan **128** mit *n*-Butyllithium bzw. Palladiumdichlorid in Tetrahydrofuran durchgeführt, die jedoch ebenfalls nicht erfolgreich waren.

Bei ROP-Versuchen des SO-Ferrocenophans **150** wurden thermische Versuchsbedingungen gemieden, da aufgrund der Temperaturempfindlichkeit dieser Verbindung **58** (Zers.-P. 138-140 °C) katalytische Polymerisationsversuche erfolgversprechender erschienen. Eine Ringöffnungspolymerisation mit Platindichlorid in Toluol konnte jedoch bislang nicht verwirklicht werden.

Versuche zur Polymerisation des SO₂-Ferrocenophans **148** wurden zunächst in Substanz **59a** bei Temperaturen von 170 bis 200 °C durchgeführt. Dünnschichtchromatographische und massenspektrometrische Untersuchungen der Rückstände ließen jedoch lediglich auf eine Zersetzung des Edukts schließen.

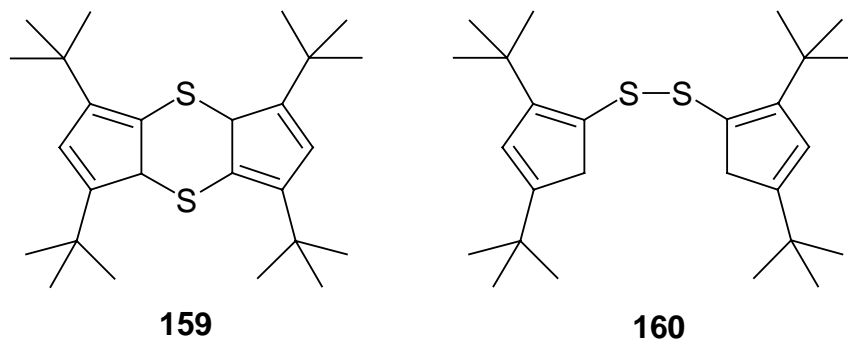


Ebenso führte ein Versuch zur anionischen ROP des SO₂-Ferrocenophans **148** in Tetrahydrofuran unter Zusatz weniger Tropfen *n*-Butyllithium, sowie ein solcher zur katalytischen Polymerisation (Palladiumdichlorid) nicht zur Bildung der erwarteten Polymere **158**.

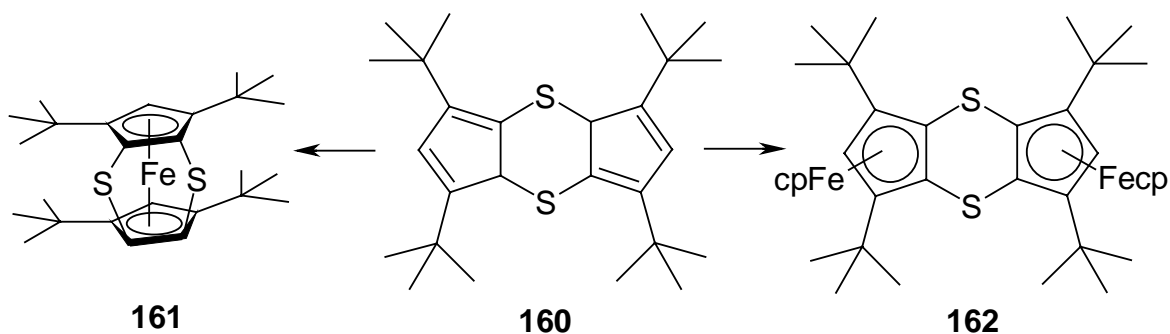
Obwohl es sich bei den Thia[1]ferrocenophanen **128**, **148** und **150** um sehr gespannte Systeme handelt, wird eine Ringöffnungspolymerisation vermutlich durch die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylsubstituenten dieser schwefelverbrückten Ferrocenophane verhindert.

4.3 Versuche zur Synthese dithioverbrückter Metallocenophane

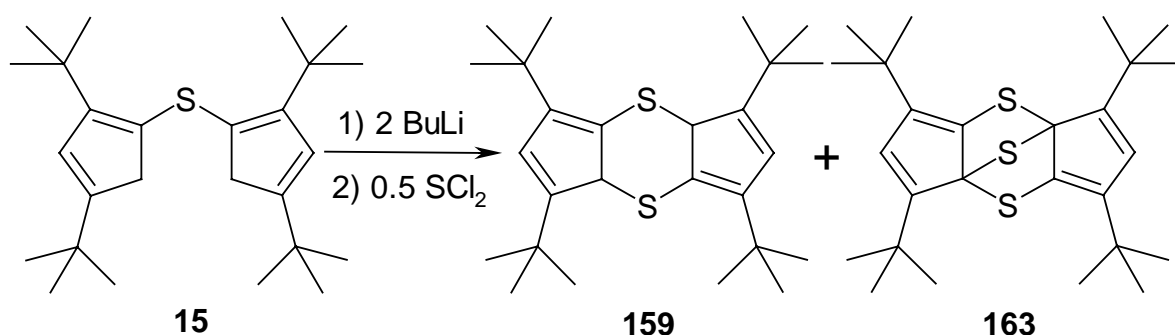
Neben den in Kapitel 4.1 beschriebenen Synthesen einfach schwefelverbrückter Metallocenophane sollten auch Versuche zur Übergangsmetallkomplexierung von durch zwei Schwefelatome verbrückten Dicyclopentadienen wie **159** und **160** durchgeführt werden, die einen Zugang zu dithioverbrückten Metallocenophanen eröffnen könnten.



Ausgehend von dem bislang unbekannten Dihydro-dicyclopenta[b,e]dithiin **159** wäre sowohl eine Darstellung des Dithia[1][1]ferrocenophans **161** als auch des zweifach schwefelverbrückten Bisferrocenophans **162** möglich.

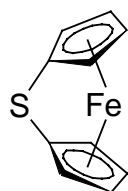
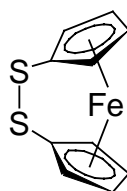
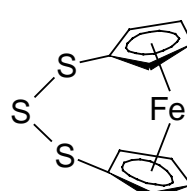


Dazu sollte zunächst das Dithiin **159** durch Deprotonierung des Sulfids **15** mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung des Dianions **49** mit 0.5 Äquivalenten Schwefeldichlorid dargestellt werden.

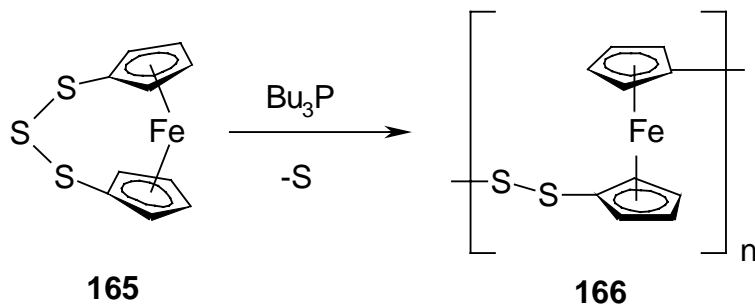


Tatsächlich erhält man dabei nach wäßriger Aufarbeitung und Chromatographie an desaktiviertem Kieselgel neben 36 % Edukt das 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,7a-dihydro-dicyclopenta[b,e]1,4-dithiin (**159**) als Tautomerengemisch. **159** fällt als farblose Kristalle vom Zers.-P. 155 °C an, allerdings lediglich in 1 %iger Ausbeute. Als Hauptprodukt wurde in 5 %iger Ausbeute das bereits bekannte Epithio-dicyclopenta[b,e]1,4-dithiin **163**³⁹⁾ erhalten. Anscheinend wird das zersetzliche Dihydrodithiin **159** in einer Folgereaktion durch nicht umgesetztes Dilithiumsalz **49** deprotoniert und reagiert anschließend mit Schwefeldichlorid zu dem beständigeren Epithiodithiin **163**. Durch die geringe Substanzmenge an Dithiin **159** waren weitere Untersuchungen zur Überführung dieses S-Heterocyclus in Übergangsmetallkomplexe nicht möglich.

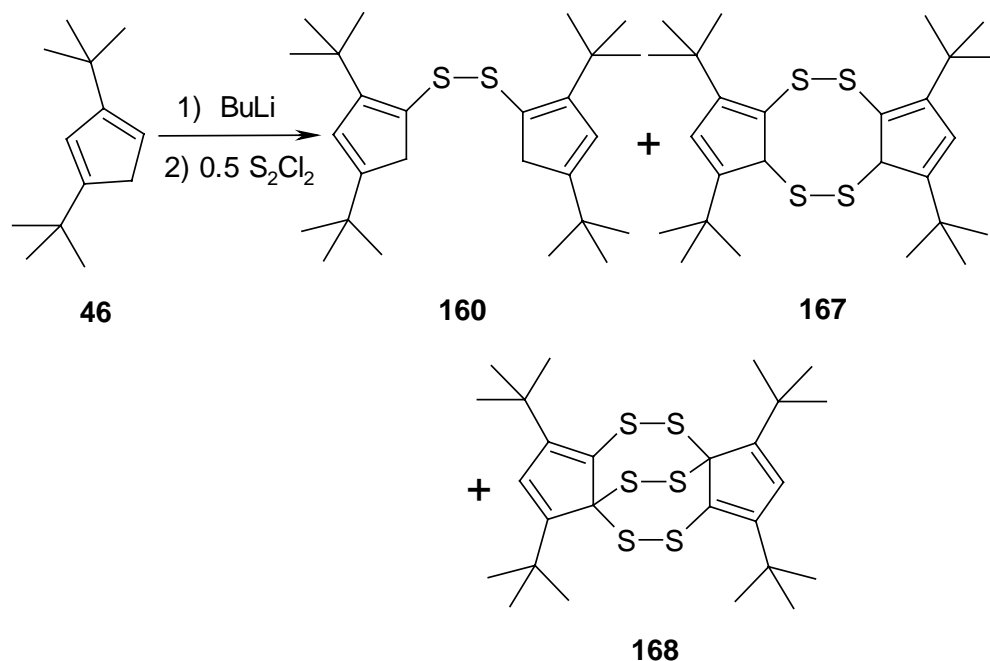
In der Reihe schwefelverbrückter Ferrocenophane sind sowohl das Thia-[1]ferrocenophan (**24a**)⁴⁸⁾ als auch das Trithia[3]ferrocenophan (**165**)¹²⁷⁾ bekannt. Dagegen gelang eine Darstellung des Thia[2]ferrocenophans (**164**) bisher nicht¹¹⁹⁾.

**24a****164****165**

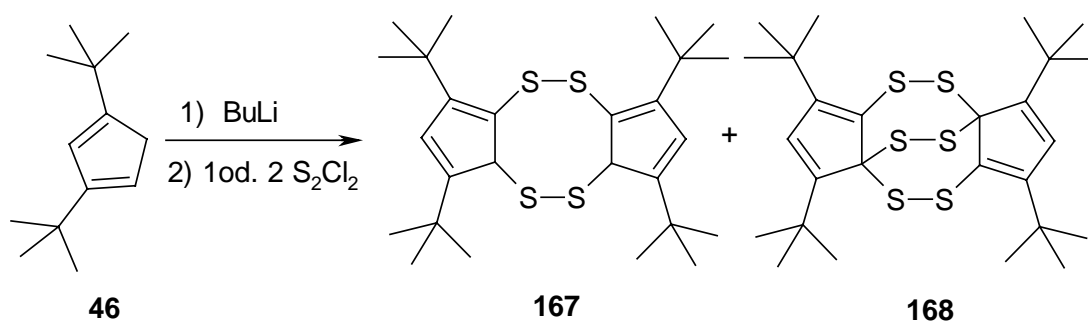
Rauchfuss et al.¹²⁸⁾ zeigten, daß das trithioverbrückte [3]Ferrocenophan **165** mit Tributylphosphor nach Schwefelatomabstraktion zum Poly(ferrocenyl)persulfid **166** polymerisiert. Dabei wird als mögliches Intermediat dieser Polymerisation das gespannte dithioverbrückte [2]Ferrocenophan **164** vorgeschlagen, dessen Existenz jedoch bislang nicht nachgewiesen werden konnte^{127,129)}.



Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Versuche zur Darstellung eines *tert*-butylsubstituierten Derivats des Dithia[2]ferrocenophans **164** durchgeführt. Hierzu wurde zunächst in Anlehnung an die Synthesevorschrift von Sladky et al.¹¹⁷⁾ das Bis(2,4-di-*tert*-butyl-1,3-cyclopentadien-1-yl)disulfid (**160**) dargestellt, das dabei tautomerenrein anfällt. Daneben läßt sich nach Deprotonierung des Di-*tert*-butylcyclopentadiens (**46**),
61 anschließender Umsetzung mit 0.5 Äquivalenten Dischwefeldichlorid und chromatographischer Aufarbeitung eine weitere Zone isolieren, die nach Entfernen des Lösungsmittels ein Produktgemisch liefert. Das Massenspektrum zeigt Molekülmassenpeaks der beiden mehrfach disulfidverbrückten Cyclopentadiene **167** und **168**, von denen ersteres als Tautomerengemisch vorliegen dürfte. Eine Trennung von **167** und **168** durch Säulenchromatographie gelang nicht.

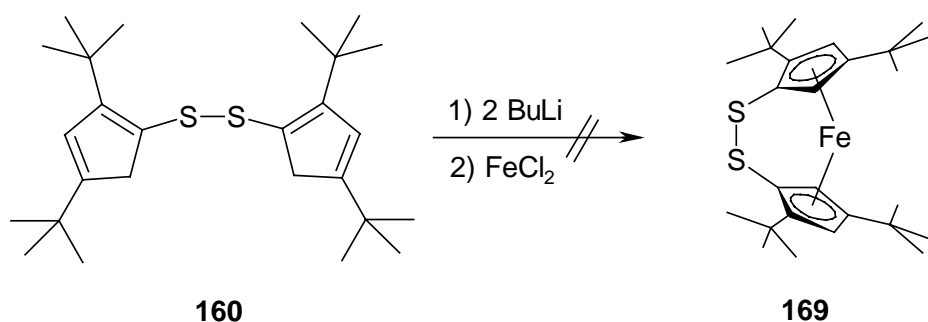


Zur gezielten Darstellung eines der beiden dithioverbrückten Cyclopentadiene **167** bzw. **62 168** wurden die Versuchsbedingungen variiert, indem das Verhältnis des Dischwefel-dichlorids zum Di-*tert*-butylcyclopentadien (**46**) bis 2:1 gesteigert wurde.



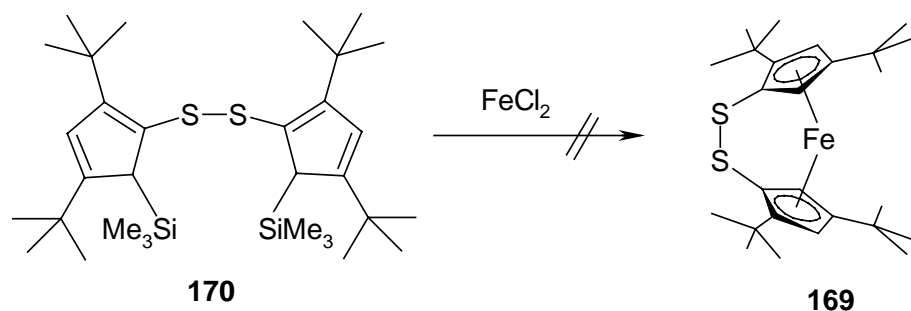
Wider Erwarten konnten jedoch auch dabei die Zielmoleküle **167** und **168** nicht rein dargestellt werden.

Das auch in größeren Mengen zugängliche Bis(2,4-di-*tert*-butyl-1,3-cyclopentadien-1-yl)disulfid (**160**) wurde zur Übergangsmetallkomplexierung mit *n*-Butyllithium deprotoniert und anschließend bei -90 °C mit wasserfreiem Eisen(II)chlorid umgesetzt.



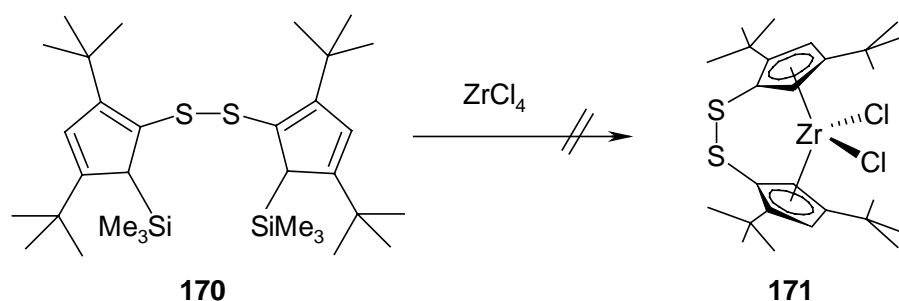
Wider Erwarten konnte jedoch auf diesem Weg das Dithia[2]ferrocenophan **169** nicht gewonnen werden. Nach Auftauen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wiesen dünnschichtchromatographische Untersuchungen lediglich auf eine Zersetzung des Edukts hin.

Eine weitere potentielle Ausgangsverbindung für eine Darstellung von Dithia[2]metallocenophanen ist das bereits bekannte Bis(2,4-di-*tert*-butyl-5-trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien-1-yl)disulfid (**170**), dessen Umsetzung mit entsprechenden Metallsalzen unter Abspaltung von Trimethylsilylchlorid zu neuartigen [2]Metallocenophanen führen sollte. Daher wurde das disulfidverbrückte Trimethylsilyl-cyclopentadien **170** in Dichlormethan mit Eisen(II)chlorid versetzt und zum Sieden erhitzt.



Entgegen den Erwartungen konnte jedoch auch bei diesem Versuch zur Komplexierung nicht das erwartete Dithia[2]ferrocenophan **169** isoliert werden. Nach der chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsansatzes wurden lediglich 59 % des Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)sulfids (**15**) isoliert. Dieses Ergebnis überrascht insofern, als daß Dithia[2]ferrocenophan **169** durch die längere Schwefelbrücke und einen damit verbun-

denen größeren Diederwinkel zwischen den Cyclopentadienyl-Teilstücken eine gegenüber dem Thia[1]ferrocenophan **128** geringere Spannung aufweisen sollte. Auch Versuche zur Komplexierung von **170** mit Zirconiumtetrachlorid in Analogie zu literaturbekannten Synthesen von Zirconocenen¹²²⁾ führten nicht zum Erfolg. Nach Umsetzung des **65** disulfidverbrückten, trimethylsilylsubstituierten Bis-cyclopentadien-disulfids **170** mit Zirconiumtetrachlorid in siedendem Dichlormethan war auch nach zwei Tagen eine Bildung des *rac*-Zirconiumkomplexes **171** nicht nachweisbar. Lediglich 43 % des Edukts konnten zurückgewonnen werden.



Nach diesen Ergebnissen sind die Cyclopentadien-Derivate **160** und **170** offenbar nicht als Liganden zur Darstellung dithioverbrückter Metallocenophane geeignet.

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese von Sulfoxiden sowie Sulfonen von Thiatriquinanen und deren Überführung in das Cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopentensystem **18**. Daneben sollte ein Zugang zu schwefelverbrückten Metallocenen des Typs **22** und **23** eröffnet werden.

In Anlehnung an ein bekanntes Syntheseverfahren wurden die Thiatriquinane **16**, **17** und **53** dargestellt. Die bislang unbekannte Struktur des Thiatriquinans **53** konnte durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.

Zur S-Oxidation der Thiatriquinane wurde erstmals das Oxidationsmittel Dimethyldioxiran mit Erfolg eingesetzt. Dabei führte die Umsetzung von **16** bzw. **17** mit Dimethyldioxiran zu dem neuartigen Sulfoxid **36** und den Sulfonen **37** und **40**. Bei der Oxidation des Thiatriquinans **53** wurde nicht das erwartete Sulfon **63** sondern das Diepoxid **64** gebildet, dessen Zersetzungsprodukte **65** und **66** isoliert und charakterisiert werden konnten.

Während die protonenkatalysierte Tautomerisierung des Sulfoxids **36** zu einem Isomerenmisch führte, wurde bei dem Dihydrothiophendioxid **37** eine säurekatalysierte Umlagerung zu 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**60**) beobachtet.

Versuche zur thermischen und photochemischen SO- bzw. SO₂-Extrusion des Sulfoxids **36** und der Sulfone **37**, **40** und **60** lieferten nicht den gewünschten Tricyclus **18** bzw. dessen Dihydro-Derivat **38**. Dagegen wurde unter Flashvakuum-Pyrolysebedingungen im Falle von **60** die Bildung des Pentafulvalens **14** nachgewiesen, das durch eine Umlagerung einer radikalischen Zwischenstufe gebildet werden dürfte.

Versuche, den Tricyclus **18** durch eine Ramberg-Bäcklund-Reaktion aus α -halogeniertem Dihydrodicyclopenta[b,d]thiophendioxid **60** zu erhalten, scheiterten an der Darstellung des α -Halogensulfons **85**. Auch durch Umsetzung des Dihydrothiophendioxids **60** mit einem Überschuß an Grignard-Reagenz konnte das Cyclobuta-

dicyclopenten **18** nicht dargestellt werden. Die Deprotonierung von **60** mit *n*-Butyllithium und anschließende Zugabe von Lithiumaluminiumhydrid führte zum 1,3,4a,6-Tetra-*tert*-butyl-4a,5-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**92**).

Eine Darstellung des Bis-eisenkomplexes **94** und Bis-mangankomplexes **99** aus dem Dilithiumsalz **43** des Thiatriquinans **16** gelang nicht. Durch Deprotonierung des Dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophendioxids **37** konnten die bislang unbekannten Mono- bzw. Dilithiumsalze **100** und **93** generiert werden. Das Dianion **93** ließ sich durch Übertragung von Eisencyclopentadienid in die ein- und zweikernigen Eisenkomplexe **104**, **105** und **106** überführen. Ebenso konnten die beiden Eisenkomplexe **104** und **105** nach Bestrahlung des Monolithiumsalzes **100** erhalten werden. Ein Versuch zur Übergangsmetallkomplexierung des Lithiumsalzes **100** mit Eisen(II)chlorid führte nicht zum erwarteten Bis-Thiatriquinan-Eisenkomplex **107**, sondern zu den Dicyclopenta[b,d]thiophendioxiden **92** und **108**. Versuche zur Komplexierung des Dilithiumsalzes **93** mit Cyclopentadienyltitantrichlorid (**110**) oder Pentacarbonylbrommangan lieferten das Dicyclopentathiophen **40**. Die Umsetzung des Monolithiumsalzes **100** mit Pentacarbonylbrommangan führte durch oxidative Kupplung zum Dimer **115**, dessen Bindungsverhältnisse anhand einer Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnten.

Versuche zur Oxidation des Dicyclopenta[b,f]thiepins **20** mit Dimethyldioxiran führten lediglich zu Sulfoxid **125**, nicht jedoch zu dem Sulfon **124**, einem potentiellen Edukt für eine Synthese des *as*-Indacens **19**.

Eine für Hetero[1]ferrocenophane neuartige Synthesemethode konnte durch Deprotonierung des Bis-cyclopentadienyl-sulfids **15** und anschließende Umsetzung mit Eisen(II)-chlorid zum *rac*-Thia[1]ferrocenophan **128** entwickelt werden. Die Struktur von **128** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. Versuche zur Komplexierung des Dilithiumsalzes **49** mit Zirkonium- oder Titan-tetrachlorid führten nicht zu den entsprechenden Thia[1]metallocenophandichloriden. Bei der Umsetzung des Dilithiumsalzes **49** mit Cyclopentadienyl-titantrichlorid (**110**) wurde neben dem Kupplungsprodukt **16** Titanocendichlorid (**134**) gebildet. Die Deprotonierung der Trimethylsilyl-cyclopentadiene **139** bzw. **141** und nachfolgende Umsetzung mit Schwefeldichlorid lieferten ausschließlich

Regioisomerengemische der Bis-cyclopentadienyl-sulfide **137** und **143**. Das Bis-cyclopentadienyl-sulfid **15** wurde mit Dimethyldioxiran zum Bis-cyclopentadienylsulfon **102** oxidiert, das jedoch nicht in die Thia[1]metallocenophandioxide **148** oder **149** übergeführt werden konnte.

Die Oxidation des schwefelverbrückten Ferrocenophans **128** führte zum neuartigen Thia[1]ferrocenophanoxid **150** und -dioxid **148**. Cyclovoltammetrische Untersuchungen ergaben drei quasireversible Halbstufenpotentiale bei $E_{1/2}^1 = 0.36$ V, und $E_{1/2}^3 = 1.04$ V für **128** und zwei irreversible Oxidationsstufen ($E_{ox}^1 = 0.56$ V und $E_{ox}^2 = 0.92$ V) für **150**. Thia[1]ferrocenophandioxid **148** konnte elektrochemisch nicht oxidiert werden. S-Ferrocenophan **128** reagierte mit Trifluoressigsäure zum Sulfoniumsalz **152**. Eine Protonierung der SO- und SO₂-Ferrocenophane **150** bzw. **148** zu den Ferrocenium-Derivaten **153** und **154** gelang nicht. Versuche zur Ringöffnungspolymerisation (thermisch, anionisch und katalytisch) der Ferrocenophane **128**, **148** und **150** führten nicht zu den erwarteten Polymeren.

Die Deprotonierung des Bis-cyclopentadienyl-sulfids **15** mit Butyllithium und anschließende Umsetzung des Dianions **49** mit Schwefeldichlorid lieferten neben dem bislang unbekannten Dicyclopenta[b,e]1,4-dithiin **159** auch das Epithio-1,4-dithiin **162**. Bei der Darstellung des disulfidverbrückten Cyclopentadiens **160** wurden die zwei- bzw. dreifach disulfidverbrückten Cyclopentadiene **166** und **167** als Nebenprodukte gebildet. Versuche zur Darstellung der Dithia[2]metallocenophane **168** bzw. **170** aus den Bis-cyclopentadienyl-disulfiden **160** und **169** blieben erfolglos.

B. Experimenteller Teil

Vorbemerkungen:

Die im experimentellen Teil verwendeten Abkürzungen orientieren sich an den Richtlinien für Autoren des *Eur. J. Org. Chem.* **1999**. Zusätzlich verwendete Abkürzungen sind in einer am Anfang des theoretischen Teils befindlichen Tabelle vermerkt.

Für die präparative Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 der Firma Merck, Darmstadt, und der Firma Macherey und Nagel, Düren, oder Aluminiumoxid der Firma ICN (Woelm), Eschwege, verwendet. Die Adsorptionsmittel besaßen eine Korngröße von 64-200 μm . Basisches Aluminiumoxid wird durch die Abkürzung B gekennzeichnet, die Aktivitätsstufen nach Brockmann werden in römischen Ziffern angegeben. Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden DC-Fertigplatten (Aluminiumoxid F₂₅₄ und Kieselgel 60 F₂₅₄) der Firma Merck, Darmstadt, verwendet. Als Schutzgas für die Versuche unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß dienten Reinststickstoff (99.995 %) und Reinstargon (99.996 %).

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heiztischmikroskop nach Kofler der Firma Reichert, Wien, mit Originalthermometer bestimmt und sind nicht korrigiert.

Zur Erstellung der cyclischen Voltammogramme (CV) wurde ein computergesteuerter Potentiostat M 173 und die Software M der Firma Princeton Applied Research verwendet. Die cyclovoltammetrischen Messungen erfolgten in einer Meßzelle der Firma Metrohm. Alle gemessenen Potentiale sind auf eine mit Kaliumchlorid gesättigte Kalomel-Elektrode bezogen. Als Arbeitselektrode diente für die Messungen in Dichlormethan eine Platin-Knopf-Elektrode und als Referenz-Elektrode wurde ein Platinblech (1 cm^2) verwendet.

Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät Perkin-Elmer CHN 240 B durchgeführt.

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

Massenspektren: Varian MAT 311 A

IR-Spektren:	Beckman IR 5 A Perkin-Elmer 197
NMR-Spektren:	Bruker WM 300 Bruker AC 300
UV-Spektren:	Beckman UV 5240 Beckman DK 2 A

Die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beziehen sich auf Tetramethylsilan als internem Standard und werden nach der δ -Skala in ppm angegeben. Die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ der Elektronenspektren besitzen die Dimension $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Für die Ausführungen der analytischen und spektroskopischen Arbeiten danke ich Herrn Dr. S. Braun, Herrn Fischer, Frau I. Hirz, Frau K. Jungk, Frau R. Lewerenz, Herrn Roth, Herrn K. O. Runzheimer und Herrn Prof. Dr. J. J. Veith.

Frau S. Foro, Herrn Prof. Dr. H. Fueß, Herrn Prof. Dr. H. J. Lindner, Herrn Dr. Paulus und Frau I. Svoboda danke ich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Zudem möchte ich mich bei Herrn Dr. J. R. Simon für die cyclovoltammetrischen Untersuchungen bedanken.

Für die Untersuchungen einiger Thiatriquinane unter Flashvakuumpyrolyse-Bedingungen danke ich Herrn Prof. Dr. H. Hopf, Technische Universität Braunschweig.

Mein besonderer Dank gilt meinen Freunden und Kollegen, die durch ihre Hilfsbereitschaft wesentlich zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

1. Darstellung des Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)sulfids (**15**) durch Umsetzung des Lithium-1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienids (**47**) mit Schwefeldichlorid

5.0 g (28.1 mmol) Di-*tert*-butylcyclopentadien (**46**) werden in 30 ml abs. *n*-Hexan gelöst. Bei 0 °C tropft man 19 ml (28.2 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan zu. Anschließend wird die Reaktionsmischung 3 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 100 ml abs. Ether versetzt. Die Suspension des Lithium-1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienids (**47**) wird auf 0 °C abgekühlt. Innerhalb von 0.5 h wird eine Lösung von 0.89 ml (14.04 mmol) frisch destilliertem Schwefeldichlorid in 80 ml wasserfreiem *n*-Hexan zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das abgesetzte Lithiumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Öl wird an Kieselgel mit *n*-Pentan chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus *n*-Hexan erhält man 2.5 g (47 % d. Th.) Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)sulfid (**15**) vom Schmp. 116 °C. Lit.³⁹⁾: 36 % d. Th., Schmp. 116 °C. Das Tautomerengemisch **15** wurde anhand seiner bekannten spektroskopischen Daten identifiziert³⁹⁾.

2. Darstellung des Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)sulfids (**15**) durch Umsetzung des Lithium-1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienids (**47**) mit Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**48**)

Zu 19 ml (28.2 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan und 3.3 g (28.1 mmol) wasserfreiem TMEDA werden unter Stickstoffatmosphäre 5.0 g (28.1 mmol) Di-*tert*-butylcyclopentadien (**46**) getropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung 2 h zum Sieden erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lithium-1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienid (**47**) wird in 100 ml wasserfreiem Dimethoxyethan gelöst und anschließend mit einer Lösung von 8.8 g (28.1 mmol) Bis(phenylsulfonyl)sulfid in 100 ml wasserfreiem Dimethoxyethan versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur 14 h gerührt und nach Zugabe von 150 ml Ether mit 100 ml einer ges. wäßrigen Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit

Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Öl wird an Kieselgel mit *n*-Hexan chromatographiert. Dabei werden zwei Zonen eluiert.

1. Zone: Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 1.98 g (40 % d. Th.) Di-*tert*-butylcyclopentadien (**46**) zurück.
2. Zone: Abdestillieren des Solvens i. Vak. liefert 0.38 g (7 % d. Th.) Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)sulfid (**15**). Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur³⁹⁾ überein.

3. Darstellung des *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]-thiophens (**16**)

1.62 g (4.19 mmol) Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)sulfid (**15**) werden in 40 ml wasserfreiem *n*-Hexan gelöst und mit 5.6 ml (8.38 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 14 h zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur in 70 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran aufgenommen.

In einem zweiten Reaktionskolben werden 2.28 g (12.57 mmol) wasserfreies Kupfer(II)-acetat in 150 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran suspendiert und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die oben hergestellte Lösung des Dilithiumsalzes **49** bei -90 °C innerhalb 1 h zugetropft. Die violette Reaktionsmischung wird weitere 2 h bei dieser Temperatur nachgerührt und anschließend auf -20 °C erwärmt. Nach Hydrolyse mit 100 ml einer ges. wässrigen Ammoniumchloridlösung wird die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml einer 2 N Natriumcarbonatlösung neutralisiert und mit 50 ml einer ges. wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das verbleibende Öl wird unter Stickstoffdruck an Aluminiumoxid B II-III mit *n*-Pentan adsorptiv filtriert. Es läßt sich eine

gelbe Zone eluieren, aus der man nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus Ethanol 1.32 g (84 % d. Th.) *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**16**) als farblose Kristalle vom Schmp. 90 °C erhält. Die ermittelten spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben³⁹⁾ überein.

4. Darstellung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1,7-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (**53**)

0.29 g (0.75 mmol) *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**16**) werden in 10 ml Chloroform gelöst und mit einem Tropfen Trifluoressigsäure versetzt. Die Lösung wird bei Raumtemperatur 72 h unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und das verbleibende braune Öl an Aluminiumoxid B II-III mit *n*-Pentan chromatographiert. Aus der isolierten Zone erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus abs. sauerstofffreiem *n*-Pentan bei -20 °C 0.21 g (72 % d. Th.) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1,7-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**53**) als farblose Kristalle vom Schmp. 102 °C. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben³⁹⁾ überein. Zur Aufklärung der Molekülstruktur wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

Röntgenstrukturanalyse:

monoklin, Raumgruppe P21/n

Gitterkonstanten: $a = 9.701(2) \text{ \AA}$, $b = 15.339(7) \text{ \AA}$, $c = 16.926(5) \text{ \AA}$;

$\alpha = 90^\circ$, $\beta = 102.80(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$,

$V = 2456.1(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

Röntgendiffraktometer CAD4; insgesamt wurden 3933 Reflexe gemessen. Die Struktur wurde für 3413 unabhängige Reflexe ($F_{\text{hkl}} \geq 2\sigma$) verfeinert bis $R = 0.0145$, $R_w = 0.1072$. Die Strukturbestimmung und Auswertung erfolgte durch direkte Methoden (SHELX 86, SHELX 93). H5A und H8A wurden durch Differenzfouriersynthese gefunden, alle anderen Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert.

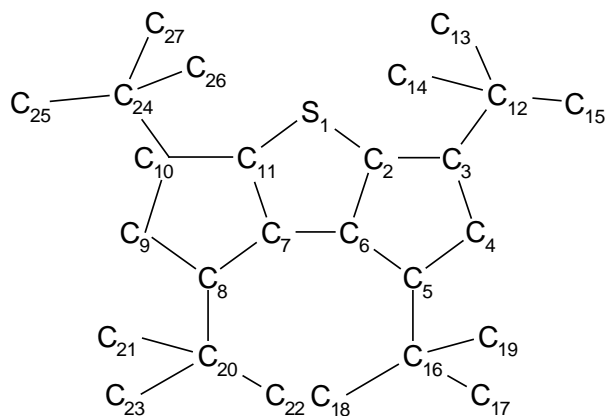


Abb. 11: Numerierung der in den Strukturtabellen aufgeführten Atome von **53**.

Atompositionen:

Atom	X/A	Y/B	Z/C
S(1)	0.0842(1)	0.8727(1)	0.6533(1)
C(2)	0.2074(2)	0.9110(1)	0.7351(1)
C(3)	0.2098(2)	0.9265(1)	0.8208(1)
C(4)	0.3403(2)	0.9552(1)	0.8534(1)
C(5)	0.4299(2)	0.9677(1)	0.7926(1)
C(6)	0.3353(2)	0.9294(1)	0.7171(1)
C(7)	0.3366(2)	0.9070(1)	0.6357(1)
C(8)	0.4366(2)	0.9035(2)	0.5786(1)
C(9)	0.3369(2)	0.8805(1)	0.5000(1)
C(10)	0.2058(2)	0.8629(1)	0.5084(1)
C(11)	0.2072(2)	0.8792(1)	0.5939(1)
C(12)	0.0865(2)	0.9155(2)	0.8607(1)
C(13)	-0.0274(3)	0.9814(2)	0.8247(2)
C(14)	0.0261(3)	0.8239(2)	0.8455(2)
C(15)	0.1329(3)	0.9295(2)	0.9519(1)
C(16)	0.4697(2)	1.0661(1)	0.7864(1)
C(17)	0.5704(3)	1.0924(2)	0.8654(2)
C(18)	0.5440(3)	1.0809(2)	0.7179(2)
C(19)	0.3377(3)	1.1229(2)	0.7734(2)

C(20)	0.5583(2)	0.8343(2)	0.6012(1)
C(21)	0.4987(3)	0.7438(2)	0.6060(2)
C(22)	0.6561(3)	0.8560(2)	0.6812(2)
C(23)	0.6457(3)	0.8365(2)	0.5364(2)
C(24)	0.0817(2)	0.8293(2)	0.4455(1)
C(25)	0.1139(3)	0.8267(3)	0.3628(2)
C(26)	-0.0468(3)	0.8878(2)	0.4419(2)
C(27)	0.0442(4)	0.7394(2)	0.4705(2)

Anisotropyparameter:

Atom	U11	U22	U33
S(1)	0.039(1)	0.061(1)	0.038(1)
C(2)	0.042(1)	0.046(1)	0.035(1)
C(3)	0.051(1)	0.048(1)	0.036(1)
C(4)	0.054(1)	0.062(1)	0.033(1)
C(5)	0.040(1)	0.060(1)	0.039(1)
C(6)	0.040(1)	0.044(1)	0.038(1)
C(7)	0.040(1)	0.046(1)	0.039(1)
C(8)	0.045(1)	0.061(1)	0.044(1)
C(9)	0.058(1)	0.072(1)	0.036(1)
C(10)	0.051(1)	0.055(1)	0.036(1)
C(11)	0.041(1)	0.049(1)	0.036(1)
C(12)	0.056(1)	0.065(1)	0.042(1)
C(13)	0.067(2)	0.094(2)	0.083(2)
C(14)	0.081(2)	0.083(2)	0.064(2)
C(15)	0.083(2)	0.115(2)	0.048(1)
C(16)	0.050(1)	0.060(1)	0.054(1)
C(17)	0.071(2)	0.095(2)	0.082(2)
C(18)	0.101(2)	0.070(2)	0.092(2)
C(19)	0.069(2)	0.058(1)	0.098(2)
C(20)	0.046(1)	0.078(2)	0.062(1)
C(21)	0.076(2)	0.075(2)	0.123(2)

C(22)	0.058(2)	0.129(3)	0.084(2)
C(23)	0.068(2)	0.131(3)	0.094(2)
C(24)	0.059(1)	0.078(2)	0.041(1)
C(25)	0.087(2)	0.202(4)	0.044(1)
C(26)	0.065(2)	0.149(3)	0.067(2)
C(27)	0.150(3)	0.094(2)	0.097(2)

Atom	U23	U13	U12
S(1)	-0.003(1)	0.007(1)	-0.007(1)
C(2)	-0.001(1)	0.006(1)	0.000(1)
C(3)	0.001(1)	0.008(1)	0.006(1)
C(4)	-0.003(1)	0.002(1)	0.005(1)
C(5)	-0.006(1)	0.000(1)	0.003(1)
C(6)	-0.002(1)	0.005(1)	0.000(1)
C(7)	-0.002(1)	0.008(1)	-0.002(1)
C(8)	-0.006(1)	0.014(1)	-0.010(1)
C(9)	-0.005(1)	0.016(1)	-0.008(1)
C(10)	-0.004(1)	0.009(1)	-0.005(1)
C(11)	-0.002(1)	0.007(1)	-0.003(1)
C(12)	-0.002(1)	0.017(1)	0.005(1)
C(13)	-0.001(2)	0.026(1)	0.020(1)
C(14)	0.001(1)	0.033(1)	-0.013(1)
C(15)	-0.011(1)	0.028(1)	-0.006(2)
C(16)	-0.014(1)	0.005(1)	-0.011(1)
C(17)	-0.033(2)	-0.002(1)	-0.018(2)
C(18)	-0.017(2)	0.042(2)	-0.030(2)
C(19)	-0.001(1)	0.006(1)	-0.002(1)
C(20)	-0.014(1)	0.016(1)	0.003(1)
C(21)	-0.002(2)	0.022(2)	0.013(2)
C(22)	-0.029(2)	-0.003(1)	0.030(2)
C(23)	-0.020(2)	0.041(2)	0.009(2)
C(24)	-0.009(1)	0.004(1)	-0.013(1)

C(25)	-0.034(2)	0.009(1)	-0.029(2)
C(26)	-0.017(2)	-0.010(1)	0.003(2)
C(27)	-0.010(2)	-0.021(2)	-0.055(2)

Ausgewählte Bindungslängen [Å]		und	Bindungswinkel [°]	
S1-C2	1.719(2)		C2-S1-C11	90.18(9)
S1-C11	1.724(2)		C6-C2-C3	111.7(2)
C2-C6	1.372(3)		C6-C2-S1	113.1(1)
C2-C3	1.465(3)		C4-C3-C2	105.5(2)
C3-C4	1.338(3)		C3-C4-C5	113.6(2)
C4-C5	1.499(3)		C4-C5-C6	101.2(2)
C5-C6	1.517(3)		C2-C6-C7	118.8(2)
C6-C7	1.419(3)		C2-C6-C5	107.5(2)
C7-C11	1.370(3)		C11-C7-C6	111.8(2)
C7-C8	1.515(3)		C7-C11-S1	113.0(1)
C8-C9	1.504(3)			
C9-C10	1.338(3)			
C10-C11	1.467(3)			

Torsionswinkel [°]:	C5-C6-C7-C8	7.2(5)
	C2-C6-C7-C11	3.7(2)
	C9-C10-C11-C7	1.3(2)
	C2-S1-C11-C7	1.0(2)
	C11-C7-C8-C9	7.3(2)

5. Darstellung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophens (17)

1.80 g (4.68 mmol) *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**16**) werden in 50 ml *n*-Hexan gelöst und 6.2 ml (9.36 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung zugetropft. Danach werden 0.54 g (4.68 mmol) wasserfreies TMEDA zugesetzt und die Reaktionslösung 6 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktions-

mischung auf Raumtemperatur wird diese mit 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran versetzt. Die gelbe Lösung des Dilithiumsalzes **43** wird auf -90 °C abgekühlt und 5 min Sauerstoff eingeleitet. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf -20 °C wird mit 100 ml einer ges. wäßrigen Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird je dreimal mit 70 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden je dreimal mit 70 ml einer ges. wäßrigen Natriumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende Öl wird an Aluminiumoxid B II-III mit *n*-Hexan chromatographiert. Es läßt sich eine Zone eluieren, aus der man nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus *n*-Hexan 0.64 g (36 % d. Th.) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen (**17**) als blaugüne Kristalle vom Schmp. 113 °C erhält. Dieses wird durch die bekannten Resonanzsignale im ¹H-NMR-Spektrum³⁹⁾ bestätigt.

Um Einkristalle des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophens (**17**) für röntgenographische Untersuchungen zu erhalten, wurden Kristalle aus *n*-Hexan-Lösungen bei -20 °C gezüchtet. Bei einer Kristallfilmaufnahme erwiesen sich diese jedoch als ungeeignet für eine Röntgenstrukturanalyse.

6. Versuche zur Protonierung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophens (**17**)

a) mit Perchlorsäure

0.12 g (0.31 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen (**17**) werden in 20 ml Ethanol gelöst. Anschließend wird die grüne Lösung tropfenweise mit 70 %iger Perchlorsäure versetzt, bis ein Farbumschlag von Grün nach Gelb zu beobachten ist. Das Dünnschichtchromatogramm zeigt kein Edukt mehr. Daraufhin wird die Reaktionsmischung mit Ether versetzt und auf -40 °C abgekühlt. Bisher blieben Kristallisationsversuche ohne Erfolg.

b) mit Trifluoressigsäure

Einer Lösung von 0.02 g (0.05 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen (**17**) in 0.8 ml [D]Chloroform wird tropfenweise Trifluoressigsäure zugesetzt, bis ein Farbumschlag der Reaktionslösung von Grün nach Gelb zu beobachten ist. Das ^1H -NMR-Spektrum des gelben Reaktionsansatzes weist auf ein Produktgemisch hin, das bislang nicht identifiziert werden konnte.

7. Versuche zur S-Alkylierung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]-thiophens (17**)**

a) mit Methyljodid

0.18 g (0.47 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen (**17**) werden in 8 ml Aceton gelöst und anschließend mit 0.33 g (2.35 mmol) Methyljodid versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 40 °C erwärmt und 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Dünnschichtchromatogramme zeigen zwar eine stete Abnahme des Edukts, ein definiertes Produkt konnte jedoch nach Abkühlen der Reaktionslösung, Versetzen mit Ether und Kühlen auf -40 °C nicht erhalten werden.

b) mit Methyltriflat

0.10 g (0.26 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen (**17**) werden in 2 ml Dichlormethan gelöst, mit 0.05 g (0.30 mmol) Methyltriflat versetzt und die Reaktionsmischung anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen zeigen, daß das Edukt vollständig umgesetzt wurde. Nach Zugabe von Ether und Kühlung der Lösung auf -40 °C kann jedoch kein Produkt isoliert werden.

c) mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat

Zu 0.12 g (0.31 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen (**17**) in 2 ml Dichlormethan wird unter Stickstoff eine Lösung von 0.06 g (0.31 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 1 ml Dichlormethan getropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur und

Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man einen braunen Rückstand, dessen ^1H -NMR-Spektrum auf die Bildung des gewünschten Tetrafluoroborats **58** hinweist, jedoch mit einer Verunreinigung an Triethyloxonium-tetrafluoroborat. Da Versuche, den Rückstand durch Umkristallisieren zu reinigen, erfolglos blieben, konnte das 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-4-ethyl-dicyclopenta[b,d]thiophenium-tetrafluoroborat (**58**) nicht vollständig charakterisiert werden.

MS (FD, 12 mA): $m/z = 411$ [$\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{S}^+$].

300 MHz ^1H -NMR (CDCl_3):

$\delta =$ 1.13 (t, $J_1=7.1$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$)
 1.38 (s, 18H, 1,7- oder 3,5-*t*Bu)
 1.46 (s, 18H, 1,7- oder 3,5-*t*Bu)
 3.61 (q, $J_1=7.1$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2$)
 6.97 (s, 2H, 2,6-H).

8. Versuche zur Oxidation des *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (**16**) mit Persäuren

a) mit Peressigsäure

100 mg (0.26 mmol) *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**16**) werden in 100 ml Eisessig gelöst. Anschließend werden 2 ml einer 30 %igen Wasserstoffperoxidlösung zugesetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur werden 50 ml Wasser zugegeben und die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer 2 N Natriumcarbonatlösung neutralisiert und daraufhin mit einer ges. wäßrigen Natriumchloridlösung gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende gelbe Öl wird an Aluminiumoxid B II-III mit einem Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan/Ether (1:1) chromatographiert. Es läßt sich eine gelbe Zone eluieren, die nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. 16 mg eines blaßgelben Feststoffs liefert, dessen ^1H -NMR spektroskopische Daten auf ein Produktgemisch hin-

weisen. Versuche, dieses Gemisch chromatographisch oder destillativ aufzutrennen, blieben bislang ohne Erfolg.

b) mit *m*-Chlorperbenzoesäure

Man löst 142 mg (0.37 mmol) *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**16**) in 10 ml Dichlormethan und setzt eine Lösung von 232 mg (ca. 0.74 mmol) einer 50-60 %igen *m*-Chlorperbenzoesäure in 15 ml Dichlormethan bei -25 °C zu. Das Reaktionsgemisch wird 1 h nachgerührt. Anschließend werden 50 ml Ether zugesetzt und die organische Phase mit einer wäßrigen 2 N Natriumcarbonatlösung neutralisiert, zweimal mit je 30 ml einer ges. wäßrigen Natriumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wird an Aluminiumoxid B II-III mit *n*-Hexan/Ether (1:1) chromatographiert. Es werden zwei Zonen eluiert.

1. Zone: Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 34 mg eines hellgelben Feststoffs, dessen spektroskopische Daten auf ein Produktgemisch hinweisen. Versuche, das Gemisch durch Chromatographie oder durch fraktionierende Kristallisation aufzutrennen, blieben ohne Erfolg.
2. Zone: Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 32 mg eines gelben Öls, dessen spektroskopische Daten auf ein Produktgemisch hinweisen. Eine Auftrennung des Gemisches durch chromatographische Methoden oder Kugelrohrdestillation konnte bisher nicht erreicht werden.

9. Darstellung des *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]-thiophen-4-oxids (36)

50 mg (0.13 mmol) *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**16**) werden in 100 ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird auf -50 °C abgekühlt und anschließend mit 1.8 ml (0.13 mmol) einer 0.08 M Dimethyldioxiranlösung in Aceton versetzt. Man rührt die Reaktionsmischung 1 h bei dieser Temperatur und läßt

dann auf Raumtemperatur auftauen. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. erhält man ein gelbes Öl, das nach Chromatographie an Aluminiumoxid B II-III mit einem Lösungsmittelgemisch von *n*-Pentan/Ether (5:1) eine gelbe Zone liefert. Aus dieser erhält man nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. und Umkristallisieren aus Dichlormethan 25 mg (48 % d. Th.) *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta-[b,d]thiophen-4-oxid (**36**) vom Zers.-P. 116-118 °C. Eine korrekte Elementaranalyse konnte bislang nicht erhalten werden.

MS (70 eV): m/z (%) = 400 (13) [M^+], 385 (11), 343 (30) [$M^+ - C_4H_9$], 329 (22), 287 (32), 57 (100) [$C_4H_9^+$], 41 (41).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2961 (C-H), 1362, 1248, 1066, 1013 (S=O) cm^{-1} .

300 MHz 1H -NMR (C_6D_6):

δ = 1.16 (s, 9H, tBu)
 1.22 (s, 9H, tBu)
 1.35 (s, 9H, tBu)
 1.60 (s, 9H, tBu)
 2.77 (d, $J=10.6$ Hz, 1H, 7a- oder 7b-H)
 4.13 (d, $J=10.6$ Hz, 1H, 7a- oder 7b-H)
 6.54 (s, 1H, 2- oder 6-H)
 6.74 (s, 1H, 2- oder 6-H).

75.47 MHz ^{13}C -NMR (C_6D_6):

δ = 30.30 ($C(CH_3)_3$)
 30.33 ($C(CH_3)_3$)
 32.48 ($C(CH_3)_3$)
 32.56 ($C(CH_3)_3$)
 34.04 ($C(CH_3)_3$)
 34.24 ($C(CH_3)_3$)
 34.58 ($C(CH_3)_3$)
 34.82 ($C(CH_3)_3$)

59.90 (C-7a oder C-7b)
 60.32 (C-7a oder C-7b)
 133.18 (C-2 oder C-6)
 134.91 (C-2 oder C-6)
 153.02 (quart. olefin. C)
 155.15 (quart. olefin. C)
 157.15 (quart. olefin. C)
 160.42 (quart. olefin. C)
 162.20 (quart. olefin. C).

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 265, 318 nm.

10. Versuch zur Darstellung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1,7-dihydro-dicyclopenta-[b,d]thiophen-4-oxids (59)

10 mg (0.03 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4-oxid (**36**) werden in 10 ml Chloroform gelöst und mit einem Tropfen Trifluoressigsäure versetzt. Die Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein braunes Öl, dessen ¹H-NMR-spektroskopische Daten auf ein Produktgemisch hinweisen und das sich mit Hilfe chromatographischer Methoden nicht auftrennen ließ.

11. Darstellung des *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (37)

81 mg (0.21 mmol) *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**16**) werden in 5 ml Dichlormethan gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf -50 °C werden 5.2 ml (0.44 mmol) einer 0.08 M Dimethyldioxiranlösung in Aceton zugesetzt. Man rührt 1 h bei dieser Temperatur nach, läßt langsam auf Raumtemperatur auftauen und entfernt anschließend das Lösungsmittel i. Vak. Zurück bleiben 88 mg (100 %

d. Th.) *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**37**) als farblose Kristalle vom Schmp. 143 °C.

C ₂₆ H ₄₀ O ₂ S (416.67)	Ber.	C 74.88	H 9.60
	Gef.	C 74.82	H 9.60

MS (70 eV): m/z (%) = 416 (8) [M⁺], 303 (12), 295 (15), 239 (13), 176 (81), 161(55), 119 (16), 91 (16), 57 (100) [C₄H₉⁺], 41 (48).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2941 (C-H), 1595, 1460, 1362 (SO₂), 1280, 1140 (SO₂), 877, 694, 654 cm⁻¹.

300 MHz ¹H-NMR (C₆D₆):

δ = 1.04 (s, 18H, 1,7- oder 3,5-tBu)
 1.45 (s, 18H, 1,7- oder 3,5-tBu)
 3.48 (s, 2H, 7a,7b-H)
 6.52 (s, 2H, 2,6-H).

75.47 MHz ¹³C-NMR (C₆D₆):

δ = 29.85 (C(CH₃)₃)
 32.38 (C(CH₃)₃)
 33.76 (C(CH₃)₃)
 34.74 (C(CH₃)₃)
 57.11 (C-7a,7b)
 134.41 (C-2,6)
 145.38 (quart. olefin. C)
 155.40 (quart. olefin. C)
 160.82 (quart. olefin. C).

UV (Dioxan): λ_{max} (ε) = 242 (4850), 273 (6690), 294 sh (5780) nm.

12. Säurekatalysierte Tautomerisierung des *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (**37**)

0.5 g (1.3 mmol) *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**37**) werden in 50 ml Chloroform gelöst. Man setzt einen Tropfen Trifluoressigsäure zu und rührt 12 h bei Raumtemperatur. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand an desaktiviertem Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan/Ether (4:1) chromatographiert. Es wird eine gelbe Zone eluiert, aus der man nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus *n*-Hexan bei -20 °C 0.43 g (79 % d. Th.) *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**60**) als farblose Kristalle vom Schmp. 122-124 °C erhält.

C₂₆H₄₀O₂S (416.67)

Ber. C 74.88 H 9.60

Gef. C 74.69 H 9.79

MS (70 eV): m/z (%) = 416 (16) [M⁺], 352 (15) [M⁺-SO₂], 295 (44 %) [M⁺-SO₂, C₄H₉], 239 (30), 225 (25), 182(13), 57 (100) [C₄H₉⁺], 41 (34).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2857 (C-H), 1449, 1355, 1310 (SO₂), 1234, 1138 (SO₂), 862, 812, 702 cm⁻¹.

300 MHz ¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.23 (s, 18H, 1,7- oder 3,5-tBu)

1.25 (s, 18H, 1,7- oder 3,5-tBu)

5.18 (d, J=0.6 Hz, 2H, 3a,4a-H)

6.23 (d, J=0.6 Hz, 2H, 2,6-H).

75.47 MHz ¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 29.82 (C(CH₃)₃)

31.10 (C(CH₃)₃)

33.46 (C(CH₃)₃)

34.03 ($C(CH_3)_3$)
 93.09 (C-3a,4a)
 127.26 (quart. olefin. C)
 133.21 (C-2,6)
 151.94 (quart. olefin. C)
 152.13 (quart. olefin. C).

UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 298 (5890) \text{ nm}$.

Röntgenstrukturanalyse:

triklin, Raumgruppe P1

Gitterkonstanten: $a = 22.353(3) \text{ \AA}$, $b = 11.139(2) \text{ \AA}$, $c = 11.0980(10) \text{ \AA}$;
 $\alpha = 90.23(2)^\circ$, $\beta = 80.56(2)^\circ$, $\gamma = 75.92(2)^\circ$,
 $V = 2641.2(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

Röntgendiffraktometer STOE-IPDS; insgesamt wurden 8140 Reflexe gemessen. Die Struktur wurde für 6116 unabhängige Reflexe ($F_{hkl} \geq 2\sigma$) verfeinert bis $R = 0.2128$, $R_w = 0.5338$. Die Strukturbestimmung und Auswertung erfolgte durch direkte Methoden (SHELX 86, SHELX 93). Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert.

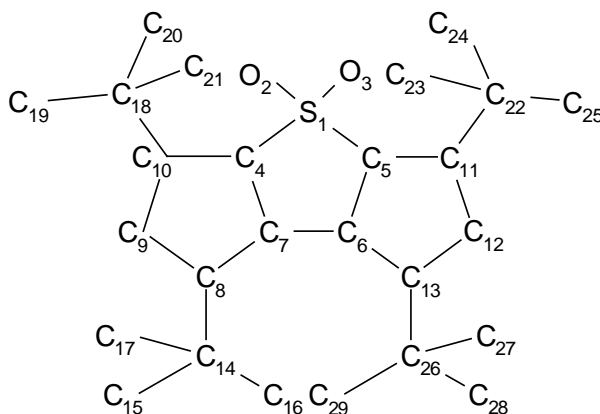


Abb. 12: Numerierung der in den Strukturtabellen aufgeführten Atome von **60**.

Atompositionen:

Atom	X/A	Y/B	Z/C
S(1)	0.2293(3)	0.1679(7)	0.1305(5)
O(2)	0.1856(10)	0.1092(19)	0.1015(15)
O(3)	0.2619(11)	0.1210(19)	0.2325(14)
C(4)	0.1954(21)	0.3391(25)	0.1569(20)
C(5)	0.2854(13)	0.1709(21)	-0.0040(18)
C(6)	0.2902(15)	0.3064(29)	-0.0016(25)
C(7)	0.2276(14)	0.3875(25)	0.0404(20)
C(8)	0.1808(12)	0.4663(29)	-0.0049(27)
C(9)	0.1216(18)	0.4765(32)	0.0791(29)
C(10)	0.1297(12)	0.3946(28)	0.1696(26)
C(11)	0.3527(14)	0.0984(24)	-0.0088(21)
C(12)	0.3881(16)	0.1816(28)	-0.0208(20)
C(13)	0.3496(16)	0.3118(28)	-0.0034(21)
C(14)	0.1764(26)	0.5362(39)	-0.1274(29)
C(15)	0.1715(29)	0.6632(32)	-0.0996(36)
C(16)	0.2411(22)	0.4674(42)	-0.2198(39)
C(17)	0.1288(20)	0.5042(43)	-0.1819(37)
C(18)	0.0804(15)	0.3808(36)	0.2763(35)
C(19)	0.0305(26)	0.4965(40)	0.3135(36)
C(20)	0.0430(16)	0.2931(38)	0.2308(38)
C(21)	0.1085(21)	0.3437(49)	0.3920(37)
C(22)	0.3741(15)	-0.0412(21)	-0.0250(22)
C(23)	0.3231(14)	-0.0980(27)	-0.0496(29)
C(24)	0.3937(16)	-0.0932(26)	0.0886(26)
C(25)	0.4331(16)	-0.0790(22)	-0.1337(24)
C(26)	0.3781(17)	0.4242(28)	-0.0043(23)
C(27)	0.4241(17)	0.3888(30)	0.0982(28)
C(28)	0.4124(19)	0.4369(34)	-0.1308(32)
C(29)	0.3302(22)	0.5375(29)	0.0492(37)
S(30)	0.2296(3)	0.1033(7)	0.6295(5)

O(31)	0.1821(11)	0.2072(20)	0.5969(18)
O(32)	0.2637(9)	0.1167(19)	0.7300(13)
C(33)	0.2864(13)	0.0403(24)	0.4965(19)
C(34)	0.1992(11)	-0.0350(19)	0.6574(18)
C(35)	0.2271(13)	-0.1136(25)	0.5425(20)
C(36)	0.2901(12)	-0.0961(25)	0.5007(18)
C(37)	0.3464(14)	-0.1550(23)	0.4947(19)
C(38)	0.3889(15)	-0.0687(25)	0.4783(22)
C(39)	0.3526(15)	0.0455(28)	0.4866(20)
C(40)	0.1307(13)	-0.0238(27)	0.6745(25)
C(41)	0.1229(15)	-0.0979(30)	0.5844(26)
C(42)	0.1782(15)	-0.1395(28)	0.4973(21)
C(43)	0.3788(13)	-0.2966(26)	0.4995(23)
C(44)	0.4264(17)	-0.3174(29)	0.5982(28)
C(45)	0.3305(17)	-0.3667(26)	0.5581(34)
C(46)	0.4166(19)	-0.3470(32)	0.3714(29)
C(47)	0.3746(15)	0.1704(27)	0.4759(21)
C(48)	0.3221(19)	0.2777(31)	0.4423(32)
C(49)	0.4338(16)	0.1471(28)	0.3689(26)
C(50)	0.3988(17)	0.1952(30)	0.5886(24)
C(51)	0.0804(23)	0.0475(44)	0.7742(32)
C(52)	0.0259(15)	-0.0182(40)	0.8111(36)
C(53)	0.0498(33)	0.1696(48)	0.7322(60)
C(54)	0.1045(27)	0.0464(50)	0.8884(46)
C(55)	0.1818(18)	-0.2097(35)	0.3750(32)
C(56)	0.1281(23)	-0.1389(50)	0.3131(31)
C(57)	0.2373(14)	-0.2096(39)	0.2903(32)
C(58)	0.1721(28)	-0.3364(39)	0.3990(32)

Anisotropieparameter:

Atom	U11	U22	U33
S(1)	0.107(5)	0.125(5)	0.085(4)

O(2)	0.131(17)	0.161(17)	0.137(13)
O(3)	0.174(21)	0.163(15)	0.100(11)
C(4)	0.271(48)	0.114(19)	0.077(15)
C(5)	0.110(23)	0.102(16)	0.085(13)
C(6)	0.078(22)	0.120(23)	0.167(23)
C(7)	0.114(22)	0.128(20)	0.109(16)
C(8)	0.056(15)	0.150(23)	0.159(23)
C(9)	0.189(38)	0.183(30)	0.160(11)
C(10)	0.058(15)	0.139(22)	0.137(21)
C(11)	0.093(21)	0.089(16)	0.135(18)
C(12)	0.122(25)	0.119(21)	0.114(16)
C(13)	0.110(25)	0.110(22)	0.118(17)
C(14)	0.270(59)	0.177(39)	0.128(24)
C(15)	0.259(72)	0.123(25)	0.233(39)
C(16)	0.178(46)	0.233(41)	0.209(39)
C(17)	0.116(33)	0.191(36)	0.207(34)
C(18)	0.069(20)	0.135(25)	0.221(34)
C(19)	0.239(62)	0.187(36)	0.182(33)
C(20)	0.059(20)	0.162(31)	0.290(42)
C(21)	0.119(32)	0.302(52)	0.195(36)
C(22)	0.147(28)	0.065(13)	0.111(17)
C(23)	0.104(24)	0.092(16)	0.205(27)
C(24)	0.157(29)	0.123(20)	0.148(23)
C(25)	0.170(31)	0.100(16)	0.126(19)
C(26)	0.133(27)	0.113(20)	0.125(19)
C(27)	0.200(35)	0.149(25)	0.186(25)
C(28)	0.182(40)	0.172(30)	0.190(32)
C(29)	0.200(45)	0.108(22)	0.266(39)
S(30)	0.108(5)	0.128(5)	0.089(4)
O(32)	0.150(20)	0.135(14)	0.178(17)
O(31)	0.161(17)	0.191(18)	0.104(10)
C(33)	0.124(23)	0.138(22)	0.088(14)

C(34)	0.095(17)	0.082(13)	0.094(13)
C(35)	0.128(22)	0.136(22)	0.105(15)
C(36)	0.070(17)	0.118(20)	0.096(14)
C(37)	0.106(25)	0.084(16)	0.105(15)
C(38)	0.092(21)	0.086(17)	0.150(20)
C(39)	0.111(24)	0.117(22)	0.116(16)
C(40)	0.086(19)	0.133(21)	0.131(20)
C(41)	0.132(27)	0.173(27)	0.120(20)
C(42)	0.140(26)	0.165(27)	0.095(16)
C(43)	0.102(20)	0.119(20)	0.124(18)
C(44)	0.176(33)	0.127(21)	0.194(27)
C(45)	0.149(34)	0.098(19)	0.259(38)
C(46)	0.166(36)	0.159(26)	0.168(28)
C(47)	0.132(24)	0.122(21)	0.110(16)
C(48)	0.167(35)	0.133(23)	0.212(31)
C(49)	0.181(33)	0.141(22)	0.152(23)
C(50)	0.212(34)	0.175(27)	0.155(23)
C(51)	0.213(48)	0.222(42)	0.148(28)
C(52)	0.075(22)	0.221(39)	0.230(36)
C(53)	0.269(80)	0.203(44)	0.459(93)
C(55)	0.126(29)	0.161(29)	0.182(29)
C(56)	0.186(47)	0.313(60)	0.133(26)
C(57)	0.093(22)	0.253(42)	0.229(34)
C(58)	0.409(82)	0.211(41)	0.181(31)

Atom	U23	U13	U12
S(1)	0.005(3)	-0.016(3)	-0.031(5)
O(2)	-0.020(11)	0.008(11)	-0.067(17)
O(3)	0.023(10)	-0.041(12)	0.013(18)
C(4)	0.002(12)	0.010(18)	-0.091(29)
C(5)	0.014(10)	-0.023(12)	-0.014(19)
C(6)	-0.017(17)	-0.020(16)	-0.015(22)

C(7)	0.021(13)	-0.037(15)	-0.056(22)
C(8)	0.028(19)	-0.014(15)	0.008(20)
C(9)	0.061(24)	-0.110(28)	-0.089(32)
C(10)	-0.012(17)	-0.007(14)	0.004(18)
C(11)	-0.017(13)	-0.007(14)	-0.019(18)
C(12)	-0.002(13)	-0.029(15)	-0.031(23)
C(13)	0.012(14)	0.002(14)	-0.027(23)
C(14)	0.059(21)	-0.084(29)	-0.105(46)
C(15)	0.078(24)	-0.060(40)	-0.021(39)
C(16)	0.129(32)	0.028(33)	-0.012(45)
C(17)	-0.013(29)	-0.014(28)	0.065(36)
C(18)	-0.036(25)	0.006(21)	-0.009(23)
C(19)	-0.021(27)	0.000(32)	-0.033(48)
C(20)	-0.015(30)	0.013(23)	0.030(26)
C(21)	0.114(35)	-0.021(28)	0.050(45)
C(22)	0.005(11)	-0.018(16)	-0.009(19)
C(23)	-0.008(17)	-0.063(20)	0.029(21)
C(24)	0.007(17)	-0.040(21)	-0.028(24)
C(25)	-0.001(13)	0.020(18)	0.002(21)
C(26)	0.018(14)	-0.010(17)	-0.033(23)
C(27)	0.025(20)	-0.106(25)	-0.079(29)
C(28)	0.038(23)	0.030(27)	-0.045(35)
C(29)	0.011(24)	0.034(33)	-0.046(32)
S(30)	0.006(3)	-0.014(3)	-0.038(5)
O(32)	0.032(12)	-0.044(15)	-0.022(18)
O(31)	-0.005(10)	-0.050(10)	-0.076(17)
C(33)	-0.024(12)	-0.002(12)	-0.058(21)
C(34)	-0.006(10)	-0.024(12)	-0.003(14)
C(35)	0.022(13)	-0.033(14)	-0.072(22)
C(36)	0.009(12)	-0.022(11)	-0.016(19)
C(37)	-0.021(11)	-0.008(13)	-0.018(19)
C(38)	0.012(14)	-0.015(15)	-0.006(20)

C(39)	0.027(13)	-0.027(14)	-0.047(23)
C(40)	0.026(15)	0.003(15)	-0.035(20)
C(41)	0.002(18)	-0.028(18)	-0.066(26)
C(42)	0.008(15)	-0.032(16)	-0.083(26)
C(43)	-0.003(14)	-0.011(15)	-0.015(20)
C(44)	0.028(19)	-0.075(25)	-0.037(27)
C(45)	-0.010(22)	0.039(29)	-0.017(26)
C(46)	-0.010(21)	-0.039(25)	0.030(30)
C(47)	0.019(13)	-0.035(15)	-0.060(23)
C(48)	0.003(22)	-0.037(26)	-0.053(29)
C(49)	0.008(17)	0.022(21)	-0.064(27)
C(50)	0.015(19)	-0.047(22)	-0.122(30)
C(51)	0.030(24)	0.030(27)	-0.117(45)
C(52)	0.020(31)	-0.009(23)	0.012(32)
C(53)	0.154(55)	0.149(69)	-0.003(57)
C(55)	0.006(23)	-0.035(25)	-0.051(28)
C(56)	0.035(28)	-0.053(28)	-0.004(54)
C(57)	-0.129(33)	-0.018(22)	-0.021(28)
C(58)	-0.005(27)	-0.043(37)	-0.190(56)

Ausgewählte Bindungslängen [Å]		und	Bindungswinkel [°]
S1-O2	1.38(2)	O2-S1-O3	117.7(12)
S1-O3	1.48(2)	C5-S1-C4	98.4(11)
S1-C5	1.79(2)	C7-C4-S1	101.0(2)
S1-C4	1.87(3)	C6-C5-S1	103.0(2)
C4-C10	1.43(4)	C7-C6-C5	109.0(2)
C5-C11	1.52(4)	C6-C7-C4	111.0(3)
C5-C6	1.54(3)	C11-C5-C6	103.0(2)
C6-C13	1.34(4)	C13-C6-C5	111.0(3)
C6-C7	1.47(4)	C12-C11-C5	107.0(2)
C7-C8	1.36(4)	C11-C12-C13	112.0(3)
C8-C9	1.47(4)	C6-C13-C12	106.0(2)

C9-C10	1.36(4)
C11-C12	1.35(3)
C12-C13	1.49(5)

Torsionswinkel [°]:	C4-S1-C5-C6	17(2)
	C5-C6-C7-C4	48(3)
	C13-C6-C7-C8	103(5)

13. Versuch zur Darstellung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1,7-dihydro-dicyclopenta-[b,d]thiophen-4,4-dioxids (63)

103 mg (0.27 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1,7-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**53**) werden in 5 ml Dichlormethan gelöst und auf -50 °C abgekühlt. Anschließend werden 6.4 ml (0.54 mmol) einer 0.08 M Dimethyldioxiranlösung in Aceton zugesetzt. Nach Auftauen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhält 113 mg (100 % d. Th.) 1,3,4,6-Tetra-*tert*-butyl-1,2,5,6-diepoxy-2,3,4,5-tetrahydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**64**) als farblose Kristalle vom Schmp. 83-84 °C. Eine vollständige Charakterisierung war aufgrund der Instabilität der Verbindung bisher nicht möglich.

MS (70 eV): m/z (%) = 416 (2) [M^+], 398 (15), 383 (15), 342 (9), 327 (12), 57 (36) [$C_4H_9^+$], 43 (100).

300 MHz 1H -NMR ($CDCl_3$):

δ = 0.94 (s, 18H, 1,6- oder 3,4-tBu)
 1.17 (s, 18H, 1,6- oder 3,4-tBu)
 2.92 (d, $J=3.3$ Hz, 2H, 2,5- oder 3,4-H)
 4.48 (d, $J=3.3$ Hz, 2H, 2,5- oder 3,4-H).

75.47 MHz ^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

δ = 26.39 ($C(CH_3)_3$)

29.55 (C(CH₃)₃)
 36.38 (C(CH₃)₃)
 37.57 (C(CH₃)₃)
 61.80 (C-2,5 oder C-3,4)
 78.26 (C-2,5 oder C-3,4)
 83.59 (C-1,6)
 143.88 (quart. olefin. C)
 148.87 (quart. olefin. C).

14. Charakterisierung der Zerfallsprodukte des 1,3,4,6-Tetra-*tert*-butyl-1,2,5,6-diepoxy-2,3,4,5-tetrahydro-dicyclopenta[b,d]thiophens (**64**)

0.11 g (0.27 mmol) 1,3,4,6-Tetra-*tert*-butyl-1,2,5,6-diepoxy-2,3,4,5-tetrahydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**64**) werden in 2 ml Chloroform gelöst. Nach 12 h erhält man nach Absaugen 0.04 g (33 % d. Th.) 1,3,4,6-Tetra-*tert*-butyl-2,3,4,5-terahydro-1,2,5,6-tetrahydroxy-dicyclopenta[b,d]thiophen (**65**) als farblose Kristalle vom Schmp. 111 °C. Trotz mehrfachem Umkristallisieren aus Ethanol konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

MS (FD, 12 mA): $m/z = 452 [M^+]$.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3389$ (O-H), 2941 (C-H) cm⁻¹.

300 MHz ¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta =$ 0.95 (s, 18H, 1,6- oder 3,4-tBu)
 1.19 (s, 18H, 1,6- oder 3,4-tBu)
 2.01 (s, 2H, 1,6-O-H)
 2.92 (d, $J_1=3.3$ Hz, 2H, 3,4-H)
 3.08 (d, $J_2=7.5$ Hz, 2H, 2,5-O-H)
 4.50 (dd, $J_1=3.3$ Hz, $J_2=7.5$ Hz, 2H, 2,5-H).

300 MHz ^1H -NMR (CDCl_3) mit D_2O :

$\delta =$ 0.95 (s, 18H, 1,6- oder 3,4-tBu)
 1.18 (s, 18H, 1,6- oder 3,4-tBu)
 2.92 (d, $J_1=3.3$ Hz, 2H, 3,4-H)
 4.49 (d, $J_1=3.3$ Hz, 2H, 2,5-H).

75.47 MHz ^{13}C -NMR (CDCl_3):

$\delta =$ 26.40 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 29.55 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 36.43 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 37.56 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 61.90 (C-2,5 oder C-3,4)
 78.39 (C-2,5 oder C-3,4)
 83.83 (C-1,6)
 144.12 (quart. olefin. C)
 149.00 (quart. olefin. C).

UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 254, 344 \text{ sh}, 353 \text{ nm}$.

Weiterhin lässt sich nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und anschließender Chromatographie des öligen Rückstands an Aluminiumoxid B II-III mit *n*-Hexan/Ether (1:1) eine violette Zone eluieren. Diese liefert nach Abtrennen der Lösungsmittel i. Vak. 0.03 g (30 % d. Th.) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1H-2-oxo-dicyclopenta[b,d]thiophen (**66**) als violettes Öl. Eine korrekte Analyse konnte bisher nicht erhalten werden.

MS (70 eV): m/z (%) = 398 (82) [M^+], 383 (87) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 342 (52), 327 (67), 312 (24), 299 (21), 271 (31), 57 (100) [C_4H_9^+], 41 (46).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2932$ (C-H), 1680 (C=O), 1362 cm^{-1} .

300 MHz ^1H -NMR (CDCl_3):

$\delta =$ 0.98 (s, 9H, tBu)
 1.16 (s, 9H, tBu)
 1.20 (s, 9H, tBu)
 1.28 (s, 9H, tBu)
 3.18 (s, 1H, 1-H)
 6.40 (s, 1H, 6-H).

75.47 MHz ^{13}C -NMR (CDCl_3):

$\delta =$ 28.69 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 29.49 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 29.79 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 32.44 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 32.93 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 33.35 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 33.72 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 37.09 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 60.22 (C-1)
 130.95 (quart. olefin. C)
 138.61 (C-6)
 139.35 (quart. olefin. C)
 143.21 (quart. olefin. C)
 144.20 (quart. olefin. C)
 145.02 (quart. olefin. C)
 146.49 (quart. olefin. C)
 173.87 (quart. olefin. C)
 202.77 (C-2).

UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 154, 344 \text{ sh}, 353 \text{ nm}.$

15. Versuch zur Darstellung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-2,3,5,6-diepoxy-1,2,6,7-tetrahydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (67)

126 mg (0.33 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1,7-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**53**) werden in 5 ml abs. Dichlormethan gelöst. Anschließend wird die Lösung auf -60 °C abgekühlt und mit 18.8 ml (1.32 mmol) einer 0.07 M Dimethyldioxiranlösung in Aceton versetzt. Nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur ist das Edukt vollständig umgesetzt. Die Lösungsmittel werden nach Auftauen der Reaktionsmischung auf -30 °C i. Vak. entfernt und das verbleibende Öl an Aluminiumoxid B II-III mit einem Lösungsmittelgemisch *n*-Pentan/Ether (4:1) chromatographiert. Neben Zersetzungsprodukten kann ein braunes Öl isoliert werden, das im ¹H-NMR-Spektrum auf ein Produktgemisch hinweist. Dieses konnte chromatographisch nicht aufgetrennt werden.

16. Darstellung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (40)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.26 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dicyclopenta[b,d]thiophen (**17**) in 5 ml Dichlormethan werden bei -50 °C 6.9 ml (0.53 mmol) einer 0.08 M Dimethyldioxiranlösung in Aceton zugesetzt. Nach Zugabe des Oxidationsmittels wird die rote Reaktionsmischung unter Rühren langsam auf 0 °C erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhält 108 mg (100 % d. Th.) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**40**) als dunkelrote Kristalle vom Schmp. 153-155 °C.

C₂₆H₃₈O₂S (416.67)

Ber. C 75.31 H 9.24

Gef. C 74.81 H 9.30

MS (70 eV): m/z (%) = 414 (16) [M⁺], 399 (4) [M⁺-CH₃], 358 (18), 357 (8) [M⁺-tBu], 343 (24), 287 (13), 237(19), 57 (100) [C₄H₉⁺], 41 (39).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2941 (C-H), 1587, 1460, 1362 (SO₂), 1278, 1176 (SO₂), 1130, 860, 824, 649 cm⁻¹.

300 MHz ¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.35 (s, 18H, 1,7- oder 3,5-tBu)
 1.37 (s, 18H, 1,7- oder 3,5-tBu)
 6.80 (s, 2H, 2,6-H).

75.47 MHz ¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 29.26 (C(CH₃)₃)
 32.95 (C(CH₃)₃)
 33.74 (C(CH₃)₃)
 34.30 (C(CH₃)₃)
 137.97 (quart. olefin. C)
 142.86 (C-2,6)
 146.46 (quart. olefin. C)
 148.78 (quart. olefin. C)
 151.22 (quart. olefin. C).

UV (*n*-Hexan): λ_{\max} (ϵ) = 253 (16300), 316 sh (10700), 330 (16100), 343 (17900), 486 (571) nm.

17. Versuche zur Schwefeldioxid-Extrusion aus 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (40)

a) Thermisch: Die thermischen Cycloreversionsversuche wurden in einer Pyrolyseapparatur durchgeführt. Diese bestand aus einem Kolben, in dem die Substanz vorgelegt wurde und der zum einen über eine Glaskappilare mit einem Argonballon verbunden, zum anderen durch ein Quarzrohr mit einer Kühlfalle an einer Vakuumpumpe angeschlossen war. Das in einer Höhe von ca. 2 cm mit Raschigringen gefüllte Quarzrohr wurde mit

einer Asbest-Heizmanschette beheizt, wobei die Temperatur des Rohrs über einen externen Thermofühler gemessen werden konnte.

0.02 g (0.05 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**40**) werden in der Pyrolyseapparatur bei einem Druck von 10^{-2} mbar verdampft und mit Hilfe von Argon durch ein auf 500 °C geheiztes Quarzrohr geleitet. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen des in der Kühlfalle aufgefangenen Kondensats ließen lediglich auf eine Bildung von Zersetzungsprodukten schließen. Ebenso lieferten die Dünnschichtchromatogramme des braunen Sublimationsrückstands mit polaren Lösungsmitteln neben dem Startfleck keinen Hinweis auf ein definiertes Produkt. Versuche zur SO₂-Extrusion bei Drücken bis 10^{-4} mbar und Quarzrohrtemperaturen bis 650 °C führten zum gleichen Ergebnis.

b) Photochemisch: 0.04 g (0.10 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**40**) werden in 250 ml Benzol oder Toluol gelöst und 3 d mit einer Quecksilbertauchlampe bestrahlt. Die Dünnschichtchromatogramme wiesen dabei auf eine stete Zersetzung des Sulfons **40** hin. Ein Hinweis auf die Bildung von Cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopenten **18** konnte nicht erhalten werden.

18. Versuche zur Schwefeldioxid-Extrusion aus 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**37**)

a) Thermisch: 30 mg (0.08 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**37**) werden in der Pyrolyseapparatur (siehe Versuch 17a) bei Drücken zwischen 10^{-2} - 10^{-4} mbar verdampft und durch ein auf 550-650 °C beheiztes Quarzrohr geleitet. Die Dünnschichtchromatogramme der in der Kühlfalle aufgefangenen Pyrolyseprodukte zeigten kein definiertes Produkt. Der braune Sublimationsrückstand lieferte lediglich nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte.

b) Photochemisch: 30 mg (0.08 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**37**) werden in 100 ml Toluol gelöst und anschlie-

ßend 2 d mit einer Quecksilbertauchlampe bestrahlt. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen der Reaktionslösung zeigten mit fortschreitender Reaktionszeit das Verschwinden des Edukts **37** an, jedoch waren neue definierte Verbindungen nicht nachzuweisen.

19. Versuche zur Schwefeldioxid-Extrusion aus 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**60**)

a) Thermisch: 50 mg (0.12 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**60**) werden in der Pyrolyseapparatur (siehe Versuch 17a) bei 10^{-3} mbar erhitzt. Die gasförmige Substanz wird mit Argon über ein mit Raschigringen gefülltes und auf 550 °C beheiztes Quarzrohr geleitet. In einer Kühlfalle hinter dem Pyrolyserohr wurden die Produkte kondensiert, wobei ausschließlich Zersetzungsprodukte beobachtet werden konnten. Der Kolbenrückstand enthielt nach der dünnschichtchromatographischen Untersuchung neben Zersetzungsprodukten noch Spuren des Edukts **60**. Ein Versuch zur Pyrolyse von **60** bei 10^{-4} mbar und einer Temperatur des Quarzrohres von 600 °C führte zu einem braunen Kondensat, das nach Chromatographie an Aluminiumoxid B II-III mit *n*-Hexan eine unpolare, gelbe Zone lieferte. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 3 mg eines braunen Öls, dessen massenspektrometrische Untersuchung lediglich auf ein Produktgemisch hinwies.

b) Photochemisch: 60 mg (0.14 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**60**) werden in 100 ml Toluol gelöst und 2 d mit einer Quecksilbertauchlampe bestrahlt. Dabei zeigten die Dünnschichtchromatogramme eine stete Zersetzung des eingesetzten Sulfons **60**. Ein Hinweis auf die Bildung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,3b-dihydro-cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopentens (**38**) konnte nicht erhalten werden.

20. Versuche zur Schwefelmonoxid-Extrusion aus 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4-oxid (**36**)

a) Thermisch in Lösung: 0.02 g (0.05 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4-oxid (**36**) werden in 10 ml abs. Toluol gelöst und unter Schutzgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen der Reaktionslösung zeigten mit fortschreitender Reaktionszeit das Verschwinden des Edukts **36** an, definierte Produkte waren jedoch nicht nachzuweisen.

b) Thermisch in Substanz: 0.02 g (0.05 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4-oxid (**36**) werden in einer Standardsublimationsapparatur bei 10^{-4} mbar auf 300 °C erhitzt. Aus dem schwarzen Sublimationsrückstand ließen sich keine definierten Produkte isolieren. Aus dem Kondensat erhielt man nach Chromatographie lediglich Spuren des Edukts **36** zurück. Die Durchführung der Thermolyse von **36** in einer Pyrolyseapparatur (siehe Versuch 17a) bei 10^{-4} mbar und 600 °C führte ebenso wenig zu einem definierten Produkt.

c) Photochemisch: 60 mg (0.15 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4-oxid (**36**) werden in 100 ml Toluol gelöst und 2 d mit einer Quecksilbertauchlampe bestrahlt. Dabei zeigten die Dünnschichtchromatogramme eine stete Zersetzung des eingesetzten Sulfoxids **36**. Ein Hinweis auf die Bildung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,3b-dihydro-cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopentens (**38**) konnte nicht erhalten werden.

21. Versuch zur Halogenierung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (**60**)

92 mg (0.22 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**60**) werden in 30 ml abs. Chloroform bzw. Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 29 mg (0.22 mmol) N-Chlorsuccinimid versetzt. Anschließend werden katalytische Mengen Azobisisobutyronitril zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird zunächst 3 h bei

Raumtemperatur gerührt und anschließend für 3 h zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Chromatographie des verbleibenden Öls an Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch von *n*-Hexan/Ether (4:1) erhält man 62 mg (67 % d. Th.) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**60**) zurück. Die Durchführung dieses Experiments mit N-Bromsuccinimid führt zum gleichen Ergebnis.

22. Umsetzung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]-thiophen-4,4-dioxids (**60**) mit Ethylmagnesiumbromid

0.29 g (0.7 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**60**) werden in 50 ml wasserfreiem Dioxan gelöst. Anschließend wird die Lösung bei Raumtemperatur mit 0.7 ml (2.1 mmol) einer 3 M Ethylmagnesiumbromidlösung in Ether versetzt. Die Reaktionsmischung wird 0.5 h am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Dünnschichtchromatogramm zeigt neben dem vollständigen Verschwinden des Sulfons **60** eine mit *n*-Hexan vorlaufende Zone. Nach Hydrolyse des Reaktionsansatzes mit 30 ml einer ges. wäßrigen Ammoniumchloridlösung werden die Phasen getrennt. Die wäßrige Phase wird mit 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende orangebraune Öl wird an Aluminiumoxid B II-III mit *n*-Hexan chromatographiert. Es läßt sich eine gelbe Zone eluieren. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 28 mg eines braunen Öls. Dieses Produktgemisch konnte weder durch Kugelrohrdestillation bei 10^{-2} mbar noch durch Chromatographie aufgetrennt werden. Ein Hinweis auf die Bildung des 1,3,4,6-Tetra-*tert*-butyl-cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopentens (**18**) konnte auch ohne wäßrige Aufarbeitung und Chromatographie nach der Reaktion nicht erhalten werden.

23. Umsetzung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]-thiophen-4,4-dioxids (60) mit *n*-Butyllithium und Lithiumaluminiumhydrid

Zu 155 mg (0.37 mmol) des Dihydrothiophendioxids **60** gelöst in 10 ml abs. Dioxan werden 0.25 ml (0.37 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithium/*n*-Hexan-Lösung zugesetzt. In einem zweiten Reaktionskolben werden unter Stickstoffatmosphäre 42 mg (1.11 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 15 ml abs. Dioxan suspendiert und die Lösung des Anions anschließend bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei dieser Temperatur gerührt und hiernach mit einer ges. wäßrigen Natriumsulfatlösung tropfenweise unter Eiskühlung hydrolysiert. Nach Filtration und Extraktion der wäßrigen Phase mit Ether werden die vereinigten organischen Phasen mit ges. wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene rote Öl wird an Aluminiumoxid B II-III mit *n*-Hexan chromatographiert. Dabei wird eine orangerote Zone eluiert, aus der man nach Einengen i. Vak. und Umkristallisieren aus Cyclohexan 70 mg (45 % d. Th.) 1,3,4a,6-Tetra-*tert*-butyl-4a,5-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**92**) als orangerote Kristalle vom Schmp. 190 °C erhält.

$C_{26}H_{40}O_2S$ (416.67)

Ber. C 74.88 H 9.60

Gef. C 74.75 H 9.63

MS (70 eV): m/z (%) = 16 (43) [M^+], 360 (94) [$M^+ - C_4H_9$], 345 (28), 303 (49) [$M^+ - 2tBu$], 57 (100) [$C_4H_9^+$], 41 (60).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2882 (C-H), 2866, 1559, 1594, 1460, 1291 (SO_2), 1126 (SO_2) cm^{-1} .

300 MHz 1H -NMR ($CDCl_3$):

δ = 1.12 (br. s, 9H, tBu)

1.22 (s, 9H, tBu)

1.29 (s, 9H, tBu)

1.34 (s, 9H, tBu)

2.74 (dd, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = 18.4$ Hz, 1H, CH₂)

3.43 (dd, $J_1 = 2.0$ Hz, $J_2 = 18.4$ Hz, 1H, CH₂)

6.46 (s, 1H, 3-H)

6.47 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H, 7-H).

75.47 MHz ¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta =$ 26.73 (C(CH₃)₃)
 29.08 (C(CH₃)₃)
 30.50 (C(CH₃)₃)
 31.31 (C(CH₃)₃)
 32.66 (C(CH₃)₃)
 33.28 (C(CH₃)₃)
 33.45 (-CH₂-)
 35.50 (C(CH₃)₃)
 39.65 (C(CH₃)₃)
 88.46 (quart. olefin. C)
 122.95 (C-H)
 132.18 (quart. olefin. C)
 132.28 (C-H)
 138.12 (quart. olefin. C)
 144.38 (quart. olefin. C)
 151.55 (quart. olefin. C)
 159.56 (quart. olefin. C)
 176.20 (quart. olefin. C).

UV (n-Hexan): $\lambda_{\max} (\epsilon) =$ 222 sh (9330), 284 (3820), 357 (18700), 440 sh (962) nm.

24. Versuch zur Darstellung des Bis-eisenkomplexes 94

Zu einer Lösung von 0.23 g (0.59 mmol) *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**16**) in 5 ml wasserfreiem *n*-Hexan werden unter Stickstoff 0.79 ml (1.18 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan getropft. Nach Zugabe von 0.14 g (1.18 mmol) wasserfreiem TMEDA wird die Reaktionsmischung 4 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran aufgenommen. Es werden 0.44 g (1.18 mmol) η^6 (*p*-Xylol)- η^5 (cyclopentadienyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat (**96**) zugesetzt und die Reaktionsmischung 3 h bei Rückflußtemperatur mit einer externen Photolampe bestrahlt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird mit 30 ml Ether versetzt und anschließend dreimal mit je 10 ml einer ges. wäßrigen Natriumchloridlösung gewaschen. Die etherische Lösung wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die chromatographische Aufarbeitung des öligen Rückstands an Aluminiumoxid B II-III mit *n*-Hexan liefert zwei Zonen.

1. Zone: Nach Entfernen des Laufmittels erhält man 0.14 g (63 % d. Th.) *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**16**) zurück.
2. Zone: Das gelbe Eluat liefert nach Abdestillieren des Lösungsmittels Spuren von Ferrocen.

25. Versuch zur Darstellung des Bis-tricarbonylmangankomplexes 99

Zu 0.20 g (0.51 mmol) *trans*-1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**16**) in 10 ml wasserfreiem *n*-Hexan tropft man unter Stickstoff 0.68 ml (1.02 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung mit 0.12 g (1.02 mmol) wasserfreiem TMEDA versetzt und 6 h unter Rühren zum Sieden erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran versetzt und eine Lösung

von 0.28 g (1.02 mmol) Pentacarbonylbrommangan in 3 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Es wird 2 h zum Sieden erhitzt. Danach zeigt das Dünnschichtchromatogramm der Reaktionsmischung kein Edukt mehr. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird diese mit 10 ml destilliertem Wasser versetzt. Man extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit *n*-Hexan. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende zähe Öl wird an Kieselgel mit *n*-Hexan chromatographiert. Dabei zersetzt sich das zuvor durch dünnschichtchromatographische Untersuchungen identifizierte 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen (**17**) und eine gleichlaufende gelbe Zone kann eluiert werden. Aus dieser erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. 0.25 g (91 % d. Th.) Decacarbonyldimangan als braune Kristalle vom Schmp. 154 °C.

26. Darstellung des Lithium(1,3,5,7-tetra-*tert*-butyl-7aH-cyclopentadienid)-cyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (**100**)

48 mg (0.11 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**37**) werden in einem NMR-Meßröhrchen mit angeschmolzener Schliffhülse und Dreivegehahn eingewogen, mit einem Septum verschlossen und 0.5 h bei 10^{-3} mbar getrocknet. Anschließend wird das Thiophenderivat **37** unter Stickstoffatmosphäre bei -70 °C mit 0.15 ml (0.23 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan versetzt. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 0.8 ml wasserfreiem [D₈]Tetrahydrofuran aufgenommen. Die Lösung wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren und das NMR-Meßröhrchen bei 10^{-3} mbar abgeschmolzen. Die Verwendung von Kalium-*tert*-butanolat anstelle von *n*-Butyllithium führt zum gleichen ¹H-NMR-Spektrum.

300 MHz ¹H-NMR ([D₈]THF):

$\delta =$ 1.24 (br. s, 18H, 2tBu)
 1.29 (br. s, 18H, 2tBu)
 5.00 (br. s, 1H, 7a-H)
 5.62 (br. s, 1H, 2-H)

6.33 (br. s, 1H, 6-H).

75.47 MHz ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta =$ 27.0-32.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 87.86 (C-7a)
 107.85 (C-2)
 116.84 (quart. olefin. C)
 117.52 (quart. olefin. C)
 122.83 (quart. olefin. C)
 128.89 (quart. olefin. C)
 133.45 (C-6).

27. Darstellung des Dilithium(1,3,5,7-tetra-*tert*-butyl-dicyclopentadienid)[b,d]thiophen-4,4-dioxids (93)

50 mg (0.12 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**37**) werden in einem NMR-Meßröhrchen mit angeschmolzener Schliffhülse und Dreiweghahn eingewogen, mit einem Septum verschlossen und 0.5 h bei 10^{-3} mbar getrocknet. Anschließend werden unter Stickstoffatmosphäre bei -70°C zunächst 0.33 g (0.28 mmol) wasserfreies TMEDA, dann 0.19 ml (0.28 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan zugesetzt. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der erhaltene Feststoff in 0.8 ml wasserfreiem $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran aufgenommen. Die Lösung wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren und das NMR-Meßröhrchen bei 10^{-3} mbar abgeschmolzen.

300 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta =$ 1.33 (s, 18H, 1,7- oder 3,5-tBu)
 1.36 (s, 18H, 1,7- oder 3,5-tBu)
 5.46 (br. s, 2H, 2,6-H).

75.47 MHz ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta =$	31.53 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
	32.01 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
	33.11 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
	34.45 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
	107.56 (C-2,6)
	115.05 (quart. olefin. C)
	121.85 (quart. olefin. C)
	122.65 (quart. olefin. C)
	127.47 (quart. olefin. C).

28. Darstellung des Bis-ferrocenophans **104**

111 mg (0.27 mmol) Dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid **37** werden in 30 ml *n*-Hexan gelöst. Nach Zugabe von 0.45 ml (0.54 mmol) einer 1.2 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan und 63 mg (0.54 mmol) TMEDA wird die Reaktionsmischung 8 h zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung des Dilithiumsalzes **93** wird in 50 ml abs. Tetrahydrofuran aufgenommen, mit 200 mg (0.54 mmol) $\eta^6(\text{p-Xylol})$ - $\eta^5(\text{cyclopentadienyl})$ -eisen(II)-hexafluorophosphat (**96**) versetzt und für 3 h mit einer externen Photolampe bestrahlt. Die Lösungsmittel werden anschließend i. Vak. entfernt und das zurückbleibende orangefarbene Öl an Aluminiumoxid B II-III mit einem Lösungsmittelgemisch Cyclohexan/Ether (9:1) chromatographiert. Dabei erhält man eine orange Zone, die nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. 58 mg eines orangefarbenen Öls liefert, dessen spektroskopische Daten auf eine Mischung der beiden Eisenkomplexe **104** und **105** im Verhältnis 1:1 (jeweils 18 % d. Th.) hinweisen. Eine Trennung dieser Komplexe durch Säulenchromatographie oder MPLC konnte nicht erreicht werden. Die Durchführung des Versuchs mit drei Äquivalenten des Eisencyclopentadienid-Überträgers **96** führte zum gleichen Ergebnis.

Mischung des 3,5-Di-*tert*-butyl[SO₂.0](1.2)ferrocenophans (**104**) und des 1,2,3,3a,7b- η^5 (1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7aH-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid)- η^5 (cyclopentadienyl)-eisens (**105**):

MS (70 eV): m/z (%) = 656 (11) [M_1^+], 536 (61) [M_2^+], 480 (64) [$M_2^+ - C_4H_8$],
121 (28) [Fecp⁺], 57 (100) [$C_4H_9^+$], 41 (75).

C₃₆H₄₈Fe₂O₂S (656.53)

300 MHz ¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.46 (s, 18H, 2tBu)
1.56 (s, 18H, 2tBu)
4.25 (s, 10H, C₅-H₅)
4.41 (s, 2H, 4-H).

75.47 MHz ¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 31.51 (C(CH₃)₃)
34.16 (C(CH₃)₃)
70.89 (C-4)
72.41 (C₅H₅)
79.90 (quart. C)
92.32 (quart. C)
94.51 (quart. C)
95.84 (quart. C).

C₃₁H₄₄FeO₂S (536.60)

300 MHz ¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.21 (s, 9H, tBu)
1.31 (s, 9H, tBu)
1.38 (s, 9H, tBu)
1.50 (s, 9H, tBu)

4.12 (s, 1H, 7a-H)
 4.40 (s, 5H, C₅-H₅)
 5.80 (s, 1H, 2-H)
 6.37 (s, 1H, 6-H).

75.47 MHz ¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 30.32 (C(CH₃)₃)
 30.40 (C(CH₃)₃)
 31.41 (C(CH₃)₃)
 31.95 (C(CH₃)₃)
 32.03 (C(CH₃)₃)
 32.21 (C(CH₃)₃)
 33.23 (C(CH₃)₃)
 33.69 (C(CH₃)₃)
 67.21 (C-H)
 73.51 (C₅H₅)
 85.95 (C-H)
 88.81 (quart. C)
 94.79 (quart. C)
 98.47 (quart. C)
 100.92 (quart. C)
 127.13 (quart. C)
 136.12 (C-H)
 147.93 (quart. C)
 154.64 (quart. C).

Die Zuordnung der NMR-Signale war möglich, da 9 mg (6 % d. Th.) des 1,2,3,3a,7b-η⁵(1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7aH-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid)-η⁵(cyclopentadienyl)-eisens (**105**) durch fraktionierende Kristallisation aus Cyclohexan/Ether (9:1) bei -40 °C als orangefarbene Kristalle vom Schmp. 176 °C abgetrennt werden konnten. Aufgrund der geringen Substanzmenge konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

MS (70 eV): m/z (%) = 536 (83) [M^+], 479 (100) [$M^+ - C_4H_9$], 423 (19) [$M^+ - tBu - C_4H_9$], 57 (67) [$C_4H_9^+$], 41 (61).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2955 (C-H), 1479, 1361, 1303 (SO₂), 1248, 1138 (SO₂), 822 cm⁻¹.

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 285 sh, 323, 445 nm.

2. Zone: Man erhält nach Entfernen der Laufmittel 9 mg (6 % d. Th.) 1,2,3,3a,7b- η^5 (1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7H-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid)- η^5 -(cyclopentadienyl)-eisen (**106**) als rotes Öl. Kristallisationsversuche blieben ohne Erfolg. Eine korrekte CH-Analyse konnte nicht erhalten werden.

MS (70 eV): m/z (%) = 536 (64) [M^+], 480 (100) [$M^+ - C_4H_8$], 424 (17) [$M^+ - 2C_4H_8$], 57 (47) [$C_4H_9^+$], 41 (36).

IR (CHCl₃-Film): $\tilde{\nu}$ = 2900 (C-H), 1449 (C=C), 1364, 1293 (SO₂), 1123 (SO₂) cm⁻¹.

300 MHz ¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.99 (br. s, 9H, tBu)
 1.25 (s, 9H, tBu)
 1.39 (s, 9H, tBu)
 1.42 (s, 9H, tBu)
 3.94 (s, 1H, 7-H)
 4.22 (s, 5H, C₅-H₅)
 5.97 (d, J=1.1 Hz, 1H, 2-H)
 6.80 (d, J=1.1 Hz, 1H, 6-H).

75.47 MHz ¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 27.34 (C(CH₃)₃)
 29.39 (C(CH₃)₃)
 29.82 (C(CH₃)₃)

31.12 (C(CH₃)₃)
 31.25 (C(CH₃)₃)
 31.99 (C(CH₃)₃)
 32.22 (C(CH₃)₃)
 33.09 (C(CH₃)₃)
 37.73 (quart. C)
 65.91 (C-H)
 72.87 (C₅H₅)
 84.57 (quart. C)
 94.27 (quart. C)
 98.24 (quart. C)
 100.30 (quart. C)
 122.46 (C-H)
 132.85 (C-H).

UV (Dioxan): $\lambda_{\text{max}} = 222, 260 \text{ sh}, 323, 473 \text{ nm.}$

29. Versuch zur Darstellung des 1,2,3,3a,7b- η^5 (1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7aH-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid)- η^5 (cyclopentadienyl)-eisens (105)

Zu einer Lösung von 200 mg (0.48 mmol) Dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophendioxid **37** in 10 ml *n*-Hexan werden 0.32 ml (0.48 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1 h gerührt und danach mit 20 ml abs. THF versetzt. Die rote Lösung wird mit 176 mg (0.48 mmol) η^6 (*p*-Xylol)- η^5 (cyclopentadienyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat (**96**) versetzt und mit einer externen Photolampe 4 h bestrahlt. Anschließend werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das verbleibende Öl zunächst an desaktiviertem Kieselgel mit *n*-Hexan/Ether (4:1) und dann an Aluminiumoxid B II-III mit einem Lösungsmittelgemisch Cyclohexan/Ether (9:1) chromatographiert. Dabei kann eine orangefarbene Zone eluiert werden. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. erhält man 28 mg eines orangefarbenen Öls, das sich durch seine spektroskopischen Daten als Mischung des 3,5-Di-*tert*-

butyl[SO₂.0](1.2)ferrocenophans (**104**) und des 1,2,3,3a,7b- η^5 (1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7aH-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid)- η^5 (cyclopentadienyl)-eisens (**105**) im Verhältnis 1:2 identifizieren läßt. Eine Trennung dieser Eisenkomplexe durch Chromatographie oder Kugelrohrdestillation war bislang nicht möglich.

30. Umsetzung des Dilithium(1,3,5,7-tetra-*tert*-butyl-dicyclopentadienid)[b,d]-thiophen-4,4-dioxids (**93**) mit Eisen(II)chlorid-Tetrahydrofuranat und Lithiumcyclopentadienid

Unter Stickstoffatmosphäre wird eine Lösung von 0.25 g (0.60 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**37**) in 30 ml abs. *n*-Hexan mit 0.80 ml (1.20 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan versetzt. Die Reaktionsmischung wird 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das ausgefallene Dilithiumsalz **93** in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Bei -30 °C werden zunächst 1.30 g (18.05 mmol) Lithiumcyclopentadienid und anschließend 2.13 g (9.03 mmol) Eisen(II)-Tetrahydrofuranat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend mit Hilfe einer Glasfritte filtriert. Das Eluat wird i. Vak. eingeeengt und der verbleibende Rückstand an Aluminiumoxid B II-III mit *n*-Hexan chromatographiert. Dabei wird eine orange Zone erhalten, die nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. Ferrocen liefert, dessen Ausbeute nicht bestimmt wurde. Ein weiteres definiertes Produkt konnte nicht isoliert werden.

31. Umsetzung des Lithium(1,3,5,7-tetra-*tert*-butyl-7aH-cyclopentadienid)-cyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (**100**) mit Eisen(II)chlorid

Mit 0.20 g (0.48 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**37**) und 0.32 ml (0.48 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan wird das Lithiumsalz **100** dargestellt und in 100 ml abs. Tetrahydrofuran aufgenommen. Anschließend wird die Reaktionslösung auf -50 °C abgekühlt und mit 0.03 g

(0.24 mmol) wasserfreiem Eisen(II)chlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird nach Auftauen auf Raumtemperatur 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 200 ml Ether zugesetzt und mit 100 ml einer ges. wäßrigen Ammoniumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, i. Vak. eingeeengt und der Rückstand anschließend an Aluminiumoxid B II-III mit *n*-Hexan/Ether (4:1) chromatographiert. Dabei werden eine gelbe und eine orangerote Zone eluiert.

1. Zone: Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel i. Vak. erhält man 6 mg (3 % d. Th.) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**108**), ein Tautomer des Edukts **37**, als braunes Öl. Aufgrund der geringen Substanzmenge konnte keine vollständige Charakterisierung vorgenommen werden.

MS (70 eV): m/z (%) = 416 (13) [M^+], 358 (11), 307 (27), 269 (25), 57 (100) [$C_4H_9^+$], 41 (31).

300 MHz 1H -NMR ($CDCl_3$):

δ = 1.04 (s, 9H, tBu)
 1.23 (s, 9H, tBu)
 1.30 (s, 9H, tBu)
 1.31 (s, 9H, tBu)
 3.43 (d, $J_1=2.0$ Hz, 1H, 1-H)
 5.09 (d, $J_2=0.9$ Hz, 1H, 4a-H)
 5.97 (d, $J_1=2.0$ Hz, 1H, 2-H)
 6.47 (d, $J_2=0.9$ Hz, 1H, 6-H).

75.47 MHz ^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

δ = 28.87 ($C(CH_3)_3$)
 29.55 ($C(CH_3)_3$)
 30.26 ($C(CH_3)_3$)
 30.76 ($C(CH_3)_3$)

32.68 ($C(CH_3)_3$)
 33.55 ($C(CH_3)_3$)
 34.34 ($C(CH_3)_3$)
 36.06 ($C(CH_3)_3$)
 59.88 (C-H)
 85.99 (C-H)
 126.70 (quart. C)
 130.26 (C-H)
 136.61 (C-H)
 151.04 (quart. C)
 151.40 (quart. C)
 151.97 (quart. C)
 157.24 (quart. C)
 157.74 (quart. C).

2. Zone: Entfernen des Laufmittels i. Vak. und Umkristallisation des Rückstands aus *n*-Hexan liefert 32 mg (16 % d. Th.) 1,3,4a,6-Tetra-*tert*-butyl-4a,5-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**92**) als orangerote Kristalle vom Schmp. 190 °C. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus Versuch 23 überein.

32. Umsetzung des Dilithium(1,3,5,7-tetra-*tert*-butyl-dicyclopentadienid)[b,d]-thiophen-4,4-dioxids (**93**) mit Cyclopentadienyl-titantrichlorid (**110**)

107 mg (0.26 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**37**) werden in 5 ml wasserfreiem *n*-Hexan gelöst und mit 0.34 ml (0.51 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan in Anwesenheit von 60 mg (0.51 mmol) wasserfreiem TMEDA in das Dilithiumsalz **93** übergeführt. Die Lösung dieses Dianions **93** wird anschließend zu einer auf -80 °C gekühlten Mischung von 112 mg (0.51 mmol) Cyclopentadienyl-titantrichlorid (**110**) in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft. Man läßt innerhalb von 10 h langsam auf Raumtemperatur auf-

tauen. Die rote Lösung wird i. Vak. eingengt und der ölige Rückstand in 20 ml mit Chlorwasserstoff ges. Chloroform aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch Chromatographie des verbleibenden Öls an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ether (4:1) kann eine rote Zone eluiert werden, aus der man nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. 23 mg (22 % d. Th.) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**40**) erhält. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus Versuch 14 überein.

33. Umsetzung des Dilithium(1,3,5,7-tetra-*tert*-butyl-dicyclopentadienid)[b,d]-thiophen-4,4-dioxids (**93**) mit Pentacarbonylbrommangan

Unter Stickstoffatmosphäre werden 173 mg (0.42 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**37**) mit 0.56 ml (0.85 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan und 99 mg (0.85 mmol) TMEDA in das Dianion **93** übergeführt. Nach Zugabe von 30 ml wasserfreiem Dimethoxyethan und 228 mg (0.83 mmol) Pentacarbonylbrommangan wird die Reaktionsmischung 10 h zum Sieden erhitzt. Der Reaktionsansatz wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 50 ml Wasser hydrolysiert. Anschließend werden die Phasen getrennt, die wäßrige Phase zweimal mit je 20 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wird der verbleibende Rückstand an Aluminiumoxid B II-III mit *n*-Hexan/Ether (5:1) chromatographiert. Dabei werden eine gelbe und eine rote Zone eluiert.

1. Zone: Aus dem gelben Eluat erhält man nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. 50 mg (31 % d. Th.) Decacarbonyldimangan.
2. Zone: Abdestillieren der Lösungsmittels i. Vak. liefert 96 mg (56 % d. Th.) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**40**) als rote Kristalle. Die ermittelten spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus Versuch 14 überein.

Umsetzung des Lithium(1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7aH-cyclopentadienid)-cyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (100) mit Pentacarbonylbrommangan

Zu einer Lösung von 228 mg (0.55 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**37**) in 20 ml *n*-Hexan werden 127 mg (1.10 mmol) wasserfreies TMEDA und 0.73 ml (1.10 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird 2 h zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur in 30 ml Dimethoxyethan aufgenommen. Die rote Lösung des Lithiumsalzes **100** wird anschließend mit 151 mg (0.55 mmol) Pentacarbonylbrommangan versetzt und 10 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen des orangefarbenen Reaktionsansatzes auf Raumtemperatur werden 50 ml Wasser zugetropft. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das verbleibende Öl wird an Aluminiumoxid B II-III mit *n*-Hexan/Ether (5:1) chromatographiert. Dabei lassen sich eine gelbe und eine orange Zone eluieren.

1. Zone: Aus dem gelben Eluat erhält man nach Abdestillieren der Lösungsmittel i. Vak. 10 mg Decacarbonyldimangan.
2. Zone: Nach dem Entfernen des Laufmittels i. Vak. erhält man 43 mg (19 % d. Th.) Bis-(1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1,2-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid-2-yl) (**115**) als orangefarbene Kristalle vom Schmp. 193 °C.

$C_{52}H_{78}O_4S_2$ (831.32)	Ber.	C 75.13	H 9.46
	Gef.	C 74.68	H 9.55

MS (70 eV): m/z (%) = 416 (11) [$M^+/2$], 359 (100) [$M^+/2$ -tBu], 57 (78) [$C_4H_9^+$], 41 (36).

MS (FD, 12 mA): m/z = 830 [M^+].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2874 (C-H), 1456, 1361 (SO₂), 1271, 1189 (SO₂), 1119 cm⁻¹.

300 MHz ¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.06 (s, 18H, tBu)
 1.08 (s, 18H, tBu)
 1.35 (s, 18H, tBu)
 1.57 (s, 18H, tBu)
 2.95 (s, 2H, 1- oder 2-H)
 3.81 (s, 2H, 1- oder 2-H)
 6.57 (s, 2H, 6-H).

75.47 MHz ¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 30.11 (C(CH₃)₃)
 30.98 (C(CH₃)₃)
 31.18 (C(CH₃)₃)
 32.68 (C(CH₃)₃)
 32.88 (C(CH₃)₃)
 33.53 (C(CH₃)₃)
 36.63 (C(CH₃)₃)
 37.68 (C(CH₃)₃)
 51.22 (C-1 oder C-2)
 58.34 (C-1 oder C-2)
 131.03 (quart. C)
 137.10 (C-6)
 139.97 (quart. C)
 146.08 (quart. C)
 150.42 (quart. C)
 150.76 (quart. C)
 160.93 (quart. C)
 165.37 (quart. C).

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 276, 350, 440 sh nm.

Tieftemperatur 300 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ keine Signalaufspaltung

Röntgenstrukturanalyse:

monoklin, Raumgruppe C2/c

Gitterkonstanten: $a = 26.92(1)\text{ \AA}$, $b = 12.115(2)\text{ \AA}$, $c = 19.737(6)\text{ \AA}$;

$\alpha = 90^\circ$, $\beta = 130.74(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$,

$V = 4877(3)\text{ \AA}^3$, $Z = 8$.

Röntgendiffraktometer CAD4; insgesamt wurden 2878 Reflexe gemessen. Die Struktur wurde für 2607 unabhängige Reflexe ($F_{\text{hkl}} \geq 2\sigma$) verfeinert bis $R = 0.0827$, $R_{\text{w}} = 0.2082$. Die Strukturbestimmung und Auswertung erfolgte durch direkte Methoden (SHELX 86, SHELX 93). H8 und H9 wurden durch Differenzfouriersynthese gefunden und verfeinert, alle Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert.

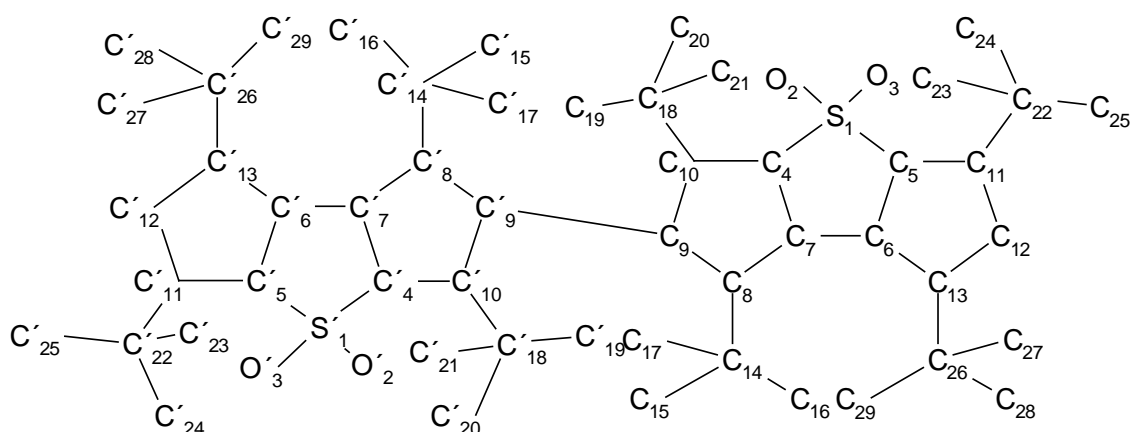


Abb. 13: Numerierung der in den Strukturtabellen aufgeführten Atome von **115**.

Atompositionen:

Atom	X/A	Y/B	Z/C
C(4)	0.0973(3)	0.2508(6)	0.4654(5)
C(5)	0.1374(4)	0.0573(6)	0.7869(5)
C(6)	0.1077(3)	0.0777(6)	0.8272(4)
C(7)	0.0889(3)	0.1843(6)	0.8188(4)
C(8)	0.0680(3)	0.2618(6)	0.8552(5)
C(9)	0.0383(4)	0.3608(6)	0.7889(5)

C(10)	0.0735(3)	0.3554(6)	0.7502(5)
C(11)	0.1612(4)	-0.0465(6)	0.8030(5)
C(12)	0.1420(4)	-0.0992(6)	0.8496(5)
C(13)	0.1121(3)	-0.0308(6)	0.8672(4)
C(14)	0.1282(4)	0.2985(7)	0.9544(5)
C(15)	0.1664(5)	0.2000(8)	1.0142(5)
C(16)	0.1025(5)	0.3582(9)	0.9943(7)
C(17)	0.1766(5)	0.3719(9)	0.9610(7)
C(18)	0.0845(4)	0.4525(6)	0.7130(7)
C(19)	0.1571(5)	0.4884(8)	0.7851(8)
C(20)	0.0422(5)	0.5523(7)	0.6939(8)
C(21)	0.0731(6)	0.4230(8)	0.6286(7)
C(22)	0.1944(4)	-0.1059(6)	0.7759(6)
C(23)	0.2138(6)	-0.0339(8)	0.7372(8)
C(24)	0.1504(9)	-0.1937(12)	0.7106(14)
C(25)	0.2536(9)	-0.1614(15)	0.8561(10)
C(26)	0.0888(4)	-0.0714(6)	0.9152(5)
C(27)	0.0561(6)	-0.1853(8)	0.8786(8)
C(28)	0.1466(5)	-0.0863(8)	1.0137(6)
C(29)	0.0361(4)	0.0025(8)	0.9008(6)
O(2)	0.1965(3)	0.2201(4)	0.7722(4)
O(3)	0.0889(2)	0.1579(4)	0.6381(3)
S(1)	0.1336(1)	0.1741(2)	0.7323(1)

Anisotropieparameter:

Atom	U11	U22	U33
C(4)	0.045(4)	0.035(4)	0.056(5)
C(5)	0.057(5)	0.042(5)	0.046(4)
C(6)	0.035(4)	0.035(5)	0.041(4)
C(7)	0.025(4)	0.047(5)	0.033(4)
C(8)	0.043(5)	0.039(4)	0.055(5)
C(9)	0.046(4)	0.033(4)	0.068(5)

C(10)	0.036(4)	0.046(5)	0.061(5)
C(11)	0.053(5)	0.036(5)	0.052(5)
C(12)	0.083(6)	0.033(4)	0.066(6)
C(13)	0.036(4)	0.044(5)	0.043(5)
C(14)	0.049(5)	0.062(5)	0.051(5)
C(15)	0.070(6)	0.108(8)	0.042(5)
C(16)	0.091(7)	0.127(9)	0.072(7)
C(17)	0.066(6)	0.113(8)	0.070(6)
C(18)	0.070(6)	0.037(5)	0.119(8)
C(19)	0.090(8)	0.057(6)	0.150(10)
C(20)	0.106(8)	0.035(5)	0.194(12)
C(21)	0.124(9)	0.075(7)	0.128(9)
C(22)	0.071(6)	0.038(4)	0.077(6)
C(23)	0.150(10)	0.071(7)	0.161(10)
C(24)	0.287(21)	0.168(14)	0.349(24)
C(25)	0.259(20)	0.283(21)	0.176(15)
C(26)	0.073(6)	0.047(5)	0.066(6)
C(27)	0.168(11)	0.070(7)	0.136(10)
C(28)	0.116(9)	0.085(7)	0.074(7)
C(29)	0.081(6)	0.082(7)	0.081(6)
O(2)	0.063(4)	0.048(3)	0.093(4)
O(3)	0.059(3)	0.060(3)	0.039(3)
S(1)	0.049(1)	0.040(1)	0.051(5)
Atom	U23	U13	U12
C(4)	0.006(4)	0.041(4)	0.002(4)
C(5)	-0.001(3)	0.046(4)	-0.001(4)
C(6)	0.003(3)	0.027(4)	0.006(3)
C(7)	-0.006(3)	0.019(3)	-0.007(3)
C(8)	-0.001(4)	0.039(4)	0.005(4)
C(9)	-0.007(4)	0.042(4)	-0.002(4)
C(10)	0.008(4)	0.038(4)	0.002(4)

C(11)	0.001(4)	0.040(4)	0.007(4)
C(12)	0.010(4)	0.059(5)	0.009(4)
C(13)	0.000(4)	0.027(4)	-0.002(4)
C(14)	-0.011(4)	0.034(4)	0.003(4)
C(15)	-0.010(5)	0.022(5)	0.007(6)
C(16)	-0.032(6)	0.057(6)	0.009(7)
C(17)	-0.024(6)	0.036(6)	-0.034(6)
C(18)	0.010(5)	0.075(6)	-0.002(4)
C(19)	0.008(6)	0.094(8)	-0.013(5)
C(20)	0.034(6)	0.124(9)	0.015(5)
C(21)	0.034(6)	0.108(9)	0.009(6)
C(22)	0.004(4)	0.060(5)	0.011(4)
C(23)	0.014(7)	0.144(10)	0.021(7)
C(24)	0.175(16)	0.298(22)	-0.135(15)
C(25)	0.134(15)	0.191(16)	0.209(19)
C(26)	0.013(4)	0.056(5)	0.002(4)
C(27)	-0.006(7)	0.129(10)	-0.033(7)
C(28)	0.036(5)	0.077(7)	0.031(6)
C(29)	0.019(5)	0.069(6)	0.003(5)
O(2)	0.001(3)	0.065(3)	-0.006(3)
O(3)	0.010(2)	0.032(3)	0.006(3)
S(1)	0.006(1)	0.042(1)	0.003(1)

Ausgewählte Bindungslängen [Å]		und	Bindungswinkel [°]
C4-C10	1.362(10)	C7-C4-S1	111.3(5)
C4-C7	1.456(9)	C6-C5-S1	111.5(5)
C4-S1	1.756(7)	C7-C6-C5	112.6(6)
C5-C11	1.352(9)	C6-C7-C4	113.2(6)
C5-C6	1.470(9)	C5-C6-C13	104.7(6)
C5-S1	1.742(7)	C5-C11-C12	104.1(6)
C6-C7	1.358(9)	C11-C5-C6	111.8(6)
C6-C13	1.497(10)	C12-C13-C6	104.9(6)

C7-C8	1.497(9)	C13-C12-C11	114.2(7)
C8-C9	1.557(10)	C4-C7-C8	106.5(6)
C9-C10	1.560(10)	C4-C10-C9	106.2(6)
C9-C9'	1.570(2)	C7-C8-C9	103.2(6)
C11-C12	1.465(10)	C8-C9-C10	103.6(6)
C12-C13	1.350(10)	C10-C4-C7	113.7(6)

Torsionswinkel [°]:	C5-C6-C13-C12	0.6(8)
	C6-C5-C11-C12	4.5(8)
	C6-C5-S1-C4	2.5(6)
	C7-C4-S1-C5	0.2(5)
	C7-C4-C10-C9	-6.0(8)
	C10-C4-C7-C8	-11.0(8)
	C8-C9-C10-C4	19.8(8)
	C10-C9-C9'-C10'	174.9(8)

35. Umsetzung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]-thiophen-4,4-dioxids (37) mit Eisencarbonylen

202 mg (0.49 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**37**) werden in 20 ml wasserfreiem Dimethoxyethan gelöst und mit 191 mg (0.97 mmol) Eisenpentacarbonyl versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 10 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Bei der Chromatographie des verbleibenden Öls an Aluminiumoxid B II-III mit *n*-Hexan läßt sich neben zahlreichen Produkten, die nur in Spuren auftreten, eine gelbe Zone eluieren. Nach Entfernen des Lösungsmittel i. Vak. erhält man 89 mg verunreinigtes 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-1,4a-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**108**) als braunes Öl, das durch Säulenchromatographie nicht gereinigt werden konnte. Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus Versuch 31 überein. Die Durchführung des Experiments mit Dieisen-nonacarbonyl führt zum gleichen Ergebnis.

36. Umsetzung des Dilithium(1,3,5,7-tetra-*tert*-butyl-dicyclopentadienid)[b,d]thiophen-4,4-dioxids (**93**) mit Eisencarbonylen

Analog Versuch 27 werden 160 mg (0.38 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**37**) mit 0.51 ml (0.76 mmol) einer 1.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan und 88 mg (0.76 mmol) wasserfreiem TMEDA in das Dilithiumsalz **93** übergeführt. Der Reaktionsansatz wird in 20 ml abs. Dimethoxyethan aufgenommen, mit 151 mg (0.78 mmol) Eisenpentacarbonyl versetzt und 8 h zum Sieden erhitzt. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen lieferten keinen Hinweis auf die Bildung des Eisenkomplexes **119**. Daher wurde auf eine Aufarbeitung der Reaktionsmischung verzichtet. Die Durchführung des Versuchs mit Dieisen-nonacarbonyl führte ebenso nicht zum Erfolg.

37. Umsetzung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxids (**37**) mit Dicobaltoctacarbonyl

Zu einer Lösung von 198 mg (0.48 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen-4,4-dioxid (**37**) in 30 ml wasserfreiem Dimethoxyethan werden 325 mg (0.95 mmol) Dicobaltoctacarbonyl zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend 24 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte ausschließlich Zersetzungsprodukte. Auf eine Aufarbeitung des Reaktionsansatzes wurde daher verzichtet.

38. Versuch zur Darstellung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,f]thiepin-4,4-dioxids (**124**)

90 mg (0.22 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,f]thiepin (**20**) werden in 6 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Die Lösung des Thiepins **20** wird auf -50 °C abgekühlt und anschließend mit 5.5 ml (0.46 mmol) einer 0.08 M Dimethyldioxiranlösung in Aceton versetzt. Man läßt die Reaktionsmischung innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur

auftauen, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert das verbleibende Öl an Kieselgel mit Ether. Dabei wird eine grüne Zone eluiert, aus der man nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. 11 mg (12 % d. Th.) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,f]thiepin-4-oxid (**125**) als grüne Kristalle vom Schmp. 180 °C erhält. Die ermittelten spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein³⁹⁾.

39. Umsetzung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,f]thiepin-4-oxids (**125**) mit Dimethyldioxiran

100 mg (0.24 mmol) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-dicyclopenta[b,f]thiepin-4-oxid (**125**) werden in 3 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf -50 °C werden 2.9 ml (0.25 mmol) einer 0.08 M Dimethyldioxiranlösung in Aceton zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei -50 °C nachgerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die spektroskopischen Daten des Rückstands deuteten auf ein komplexes Produktgemisch hin. Versuche, dieses durch chromatographische Methoden aufzutrennen, blieben ohne Erfolg.

40. Darstellung des *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophans (**128**)

Unter Argonatmosphäre werden 0.68 g (1.76 mmol) Bis(2,4-di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)sulfid (**15**) in 50 ml abs. *n*-Hexan gelöst und mit 2.4 ml (3.52 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan versetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung über Nacht am Rückfluß zum Sieden erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und in 50 ml abs. Tetrahydrofuran aufgenommen. Diese Lösung des Dilithiumsalzes **49** wird daraufhin bei -30 °C mit 0.22 g (1.76 mmol) wasserfreiem Eisen(II)chlorid versetzt. Man läßt langsam auftauen und rührt 1 h bei Raumtemperatur. Danach wird der Reaktionsansatz unter Schutzgas über Aluminiumoxid B II-III mit *n*-Pentan chromatographiert. Dabei kann eine rote Zone eluiert werden, aus der man nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. ein rotes, an der Luft unbeständiges Öl erhält.

Dessen Kristallisation aus wasserfreiem, entgasten *n*-Hexan bei -40 °C liefert 0.12 g (15 % d. Th.) *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophan (**128**) als rote Kristalle vom Schmp. 108 °C.

$C_{26}H_{40}FeS \cdot 0.5 C_6H_{14}$ (526.7)	Ber.	C 72.03	H 9.79
	Gef.	C 71.86	H 9.62

MS (FD, 12 mA): $m/z = 440 [M^+]$.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2961, 2871, 1480, 1459, 1365, 1245 \text{ cm}^{-1}$.

300 MHz ^1H -NMR (C_6D_6):

$\delta =$ 1.29 (s, 18H, 2,2'- oder 4,4'-tBu)
 1.59 (s, 18H, 2,2'- oder 4,4'-tBu)
 4.18 (d, $J=1.3 \text{ Hz}$, 2H, 3,3'- oder 5,5'-H)
 5.26 (d, $J=1.3 \text{ Hz}$, 2H, 3,3'- oder 5,5'-H).

75.47 MHz ^{13}C -NMR (C_6D_6):

$\delta =$ 4.09 (ipso C)
 30.17 ($C(\text{CH}_3)_3$)
 32.38 ($C(\text{CH}_3)_3$)
 33.57 ($C(\text{CH}_3)_3$)
 33.95 ($C(\text{CH}_3)_3$)
 74.24 (C-3,3' oder C-5,5')
 77.91 (C-3,3' oder C-5,5')
 107.62 (quart. olefin. C)
 110.97 (quart. olefin. C).

UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 225 (19700), 265 \text{ sh} (4320), 325 \text{ sh} (716), 507 (511) \text{ nm}$.

Röntgenstrukturanalyse:

triklin, Raumgruppe P1

Gitterkonstanten: $a = 9.961(2) \text{ \AA}$, $b = 11.548(2) \text{ \AA}$, $c = 23.368(3) \text{ \AA}$;

$\alpha = 81.80(1)^\circ$, $\beta = 87.84(1)^\circ$, $\gamma = 87.91(2)^\circ$,

$V = 2657.3(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

Röntgendiffraktometer CAD4; insgesamt wurden 9020 Reflexe gemessen. Die Struktur wurde für 7346 unabhängige Reflexe ($F_{\text{hkl}} \geq 2\sigma$) verfeinert bis $R = 0.0679$, $R_w = 0.2032$. Die Strukturbestimmung und Auswertung erfolgte durch direkte Methoden (SHELX 86, SHELX 93). H5A und H8A wurden durch Differenzfouriersynthese gefunden, alle anderen Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert.

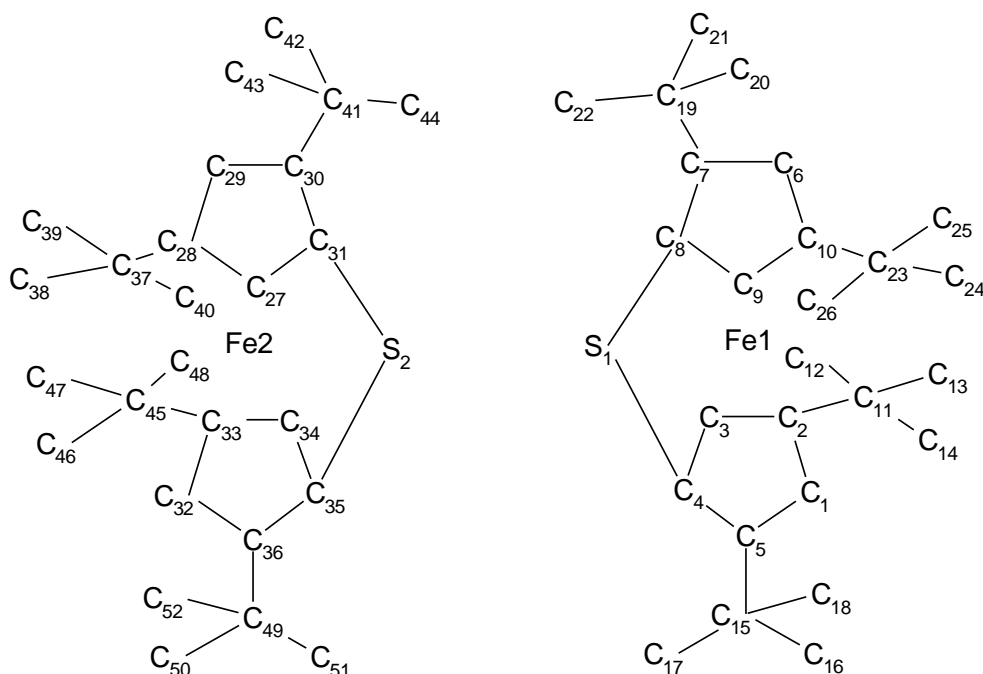


Abb. 14: Numerierung der in den Strukturtabellen aufgeführten Atome der Verbindung **128**.

Atompositionen:

Atom	X/A	Y/B	Z/C
C(1)	0.3790(7)	-0.0772(7)	0.8906(4)
C(2)	0.4707(7)	-0.1474(7)	0.8618(3)
C(3)	0.4355(7)	-0.1341(6)	0.8033(3)

C(4)	0.3234(7)	-0.0529(7)	0.7945(4)
C(5)	0.2850(6)	-0.0165(7)	0.8505(4)
C(6)	0.6506(7)	0.1200(7)	0.7958(3)
C(7)	0.5897(7)	0.0806(7)	0.7476(3)
C(8)	0.4528(7)	0.1274(7)	0.7472(3)
C(9)	0.4381(7)	0.1974(7)	0.7939(3)
C(10)	0.5575(7)	0.1905(7)	0.8251(3)
C(11)	0.5744(8)	-0.2320(7)	0.8923(3)
C(12)	0.6793(9)	-0.2709(10)	0.8498(5)
C(13)	0.6427(9)	-0.1775(9)	0.9386(4)
C(14)	0.4976(10)	-0.3404(9)	0.9212(5)
C(15)	0.1524(7)	0.0388(8)	0.8705(5)
C(16)	0.0527(10)	-0.0561(13)	0.8758(9)
C(17)	0.0974(12)	0.1395(15)	0.8281(8)
C(18)	0.1640(13)	0.0810(20)	0.9262(8)
C(19)	0.6711(8)	0.0322(7)	0.6997(3)
C(20)	0.8020(17)	-0.0173(20)	0.7180(6)
C(21)	0.7027(16)	0.1357(11)	0.6557(6)
C(22)	0.6042(18)	-0.0495(19)	0.6688(8)
C(23)	0.5928(7)	0.2553(7)	0.8737(4)
C(24)	0.6571(9)	0.1730(9)	0.9223(4)
C(25)	0.6962(9)	0.3475(9)	0.8490(4)
C(26)	0.4704(9)	0.3174(9)	0.8963(4)
C(27)	0.3323(6)	0.7408(6)	0.6673(3)
C(28)	0.3139(6)	0.7484(7)	0.6067(3)
C(29)	0.4091(6)	0.6690(7)	0.5853(3)
C(30)	0.4883(6)	0.6127(6)	0.6317(3)
C(31)	0.4385(6)	0.6564(7)	0.6836(3)
C(32)	0.1068(6)	0.4973(7)	0.6733(3)
C(33)	0.2004(6)	0.4161(6)	0.6503(3)
C(34)	0.3156(6)	0.4102(6)	0.6858(3)
C(35)	0.2935(6)	0.4860(7)	0.7289(3)

C(36)	0.1605(6)	0.5382(7)	0.7219(3)
C(37)	0.2249(8)	0.8345(7)	0.5685(4)
C(38)	0.1620(13)	0.7770(11)	0.5235(5)
C(39)	0.3115(13)	0.9318(11)	0.5399(7)
C(40)	0.1168(13)	0.8873(12)	0.6034(5)
C(41)	0.6221(6)	0.5477(7)	0.6213(4)
C(42)	0.7214(7)	0.6432(9)	0.5983(4)
C(43)	0.6116(8)	0.4652(9)	0.5760(4)
C(44)	0.6797(7)	0.4758(9)	0.6761(4)
C(45)	0.1694(7)	0.3440(7)	0.6044(3)
C(46)	0.1067(8)	0.4216(8)	0.5533(4)
C(47)	0.2907(8)	0.2800(8)	0.5836(4)
C(48)	0.0652(8)	0.2535(8)	0.6309(4)
C(49)	0.0737(7)	0.5955(8)	0.7654(4)
C(50)	-0.0170(10)	0.5005(9)	0.7960(5)
C(51)	0.1503(9)	0.6466(11)	0.8105(4)
C(52)	-0.0179(10)	0.6948(11)	0.7352(5)
Fe(1)	0.4767(1)	0.0262(1)	0.8218(1)
Fe(2)	0.2902(1)	0.5788(1)	0.6520(1)
S(1)	0.3129(2)	0.0474(2)	0.7280(1)
S(2)	0.4310(2)	0.5632(2)	0.7528(1)
C(53)	0.8528(43)	-0.4964(56)	1.0144(17)
C(54)	0.9662(80)	-0.4180(50)	1.0121(22)
C(55)	1.0814(67)	-0.3814(46)	0.9962(23)

Anisotropieparameter:

Atom	U11	U22	U33
C(1)	0.054(4)	0.071(6)	0.056(5)
C(2)	0.056(4)	0.056(5)	0.060(5)
C(3)	0.059(4)	0.043(5)	0.056(5)
C(4)	0.050(4)	0.061(5)	0.083(6)
C(5)	0.041(3)	0.051(5)	0.093(6)

C(6)	0.056(4)	0.059(5)	0.056(5)
C(7)	0.071(4)	0.053(5)	0.044(4)
C(8)	0.071(5)	0.060(6)	0.053(5)
C(9)	0.066(4)	0.045(5)	0.055(5)
C(10)	0.061(4)	0.062(6)	0.053(5)
C(11)	0.073(5)	0.057(5)	0.054(5)
C(12)	0.086(6)	0.107(9)	0.097(8)
C(13)	0.089(6)	0.080(7)	0.085(7)
C(14)	0.111(7)	0.071(7)	0.089(7)
C(15)	0.044(4)	0.060(6)	0.128(9)
C(16)	0.061(6)	0.126(12)	0.420(29)
C(17)	0.090(8)	0.188(17)	0.288(23)
C(18)	0.085(8)	0.373(30)	0.244(21)
C(19)	0.087(5)	0.038(5)	0.056(5)
C(20)	0.241(18)	0.392(31)	0.085(9)
C(21)	0.248(16)	0.092(10)	0.108(10)
C(22)	0.262(20)	0.315(26)	0.222(19)
C(23)	0.071(4)	0.052(5)	0.062(5)
C(24)	0.106(7)	0.079(7)	0.072(6)
C(25)	0.097(6)	0.073(7)	0.090(7)
C(26)	0.105(7)	0.088(8)	0.074(7)
C(27)	0.056(4)	0.038(4)	0.060(5)
C(28)	0.055(4)	0.048(5)	0.056(5)
C(29)	0.051(4)	0.059(5)	0.048(4)
C(30)	0.040(3)	0.036(4)	0.062(5)
C(31)	0.047(3)	0.068(5)	0.042(4)
C(32)	0.035(3)	0.064(5)	0.056(5)
C(33)	0.044(3)	0.047(5)	0.053(4)
C(34)	0.041(3)	0.048(5)	0.059(5)
C(35)	0.055(4)	0.056(5)	0.044(4)
C(36)	0.044(3)	0.061(5)	0.053(4)
C(37)	0.084(5)	0.043(5)	0.068(6)

C(38)	0.154(10)	0.103(10)	0.111(10)
C(39)	0.144(10)	0.086(9)	0.190(15)
C(40)	0.152(10)	0.125(12)	0.109(10)
C(41)	0.037(3)	0.056(5)	0.083(6)
C(42)	0.044(4)	0.105(8)	0.093(7)
C(43)	0.057(4)	0.105(8)	0.085(7)
C(44)	0.044(4)	0.110(8)	0.097(7)
C(45)	0.054(4)	0.053(5)	0.060(5)
C(46)	0.091(5)	0.055(6)	0.067(6)
C(47)	0.078(5)	0.078(7)	0.084(7)
C(48)	0.079(5)	0.056(6)	0.090(7)
C(49)	0.054(4)	0.063(6)	0.072(6)
C(50)	0.096(6)	0.087(8)	0.104(8)
C(51)	0.081(6)	0.140(11)	0.094(8)
C(52)	0.090(6)	0.121(10)	0.102(8)
Fe(1)	0.043(1)	0.043(1)	0.050(1)
Fe(2)	0.037(1)	0.044(1)	0.044(1)
S(1)	0.079(1)	0.067(2)	0.077(2)
S(2)	0.052(1)	0.071(2)	0.049(1)

Atom	U23	U13	U12
C(1)	0.000(4)	0.007(3)	-0.012(4)
C(2)	-0.003(4)	0.004(3)	-0.019(3)
C(3)	-0.009(4)	-0.002(3)	-0.014(3)
C(4)	-0.028(5)	-0.009(4)	-0.010(3)
C(5)	-0.019(4)	0.000(3)	0.007(3)
C(6)	-0.004(4)	0.002(3)	-0.016(3)
C(7)	-0.004(4)	0.001(3)	-0.012(4)
C(8)	-0.003(4)	-0.011(4)	-0.006(4)
C(9)	-0.003(4)	-0.008(3)	0.004(3)
C(10)	0.003(4)	-0.001(3)	-0.012(4)
C(11)	0.001(4)	-0.005(4)	0.002(4)

C(12)	-0.009(7)	-0.004(5)	0.043(6)
C(13)	-0.013(6)	-0.027(5)	0.016(5)
C(14)	0.014(6)	-0.011(6)	-0.006(5)
C(15)	-0.029(6)	0.014(4)	0.007(4)
C(16)	-0.099(16)	0.075(11)	-0.024(7)
C(17)	0.067(15)	0.036(10)	0.083(10)
C(18)	-0.206(22)	0.010(10)	0.055(12)
C(19)	-0.007(4)	0.012(4)	-0.008(4)
C(20)	-0.053(14)	-0.001(10)	0.237(21)
C(21)	-0.007(8)	0.096(11)	-0.003(10)
C(22)	-0.228(20)	0.161(17)	-0.194(19)
C(23)	-0.018(4)	0.000(4)	-0.017(4)
C(24)	-0.020(5)	-0.024(5)	-0.010(5)
C(25)	-0.014(6)	-0.007(5)	-0.029(5)
C(26)	-0.034(6)	-0.001(5)	-0.015(5)
C(27)	-0.015(4)	-0.004(3)	-0.013(3)
C(28)	-0.002(4)	-0.010(3)	-0.015(3)
C(29)	-0.007(4)	-0.001(3)	-0.014(3)
C(30)	-0.018(3)	-0.005(3)	-0.001(3)
C(31)	-0.008(4)	-0.005(3)	-0.014(3)
C(32)	-0.006(4)	-0.001(3)	-0.004(3)
C(33)	0.005(4)	-0.008(3)	-0.016(3)
C(34)	0.003(4)	-0.010(3)	-0.002(3)
C(35)	-0.005(4)	-0.005(3)	-0.008(3)
C(36)	-0.008(4)	0.003(3)	-0.013(3)
C(37)	-0.003(4)	-0.012(4)	-0.005(4)
C(38)	-0.020(8)	-0.078(8)	0.024(8)
C(39)	0.067(10)	-0.047(10)	-0.023(8)
C(40)	0.006(8)	-0.033(8)	0.075(9)
C(41)	-0.022(4)	0.002(3)	-0.002(3)
C(42)	-0.023(6)	0.011(4)	-0.013(4)
C(43)	-0.035(6)	0.002(4)	0.000(4)

C(44)	-0.011(6)	-0.009(4)	0.012(4)
C(45)	-0.008(4)	-0.013(3)	-0.009(3)
C(46)	-0.019(4)	-0.027(4)	0.014(4)
C(47)	-0.030(5)	-0.017(4)	-0.007(4)
C(48)	-0.013(5)	-0.011(4)	-0.021(4)
C(49)	-0.018(4)	0.017(4)	-0.011(4)
C(50)	-0.030(6)	0.042(6)	-0.020(5)
C(51)	-0.070(7)	0.034(5)	-0.021(6)
C(52)	-0.028(7)	0.011(6)	0.037(6)
Fe(1)	-0.005(1)	-0.004(1)	-0.005(1)
Fe(2)	-0.007(1)	-0.005(1)	-0.005(1)
S(1)	-0.011(1)	-0.036(1)	0.002(1)
S(2)	-0.011(1)	-0.014(1)	-0.006(1)

Ausgewählte Bindungslängen [Å]		und	Bindungswinkel [°]
C1-C2	1.415(11)	C2-C1-C5	110.3(7)
C1-C5	1.442(11)	C3-C2-C1	107.4(7)
C1-Fe1	2.092(7)	C2-C3-C4	109.4(7)
C2-C3	1.409(11)	C3-C4-C5	107.6(7)
C2-Fe1	2.090(8)	C1-C5-C4	105.3(6)
C3-C4	1.433(10)	C4-S1-C8	91.2(3)
C3-Fe1	2.020(7)	MCp1-Fe1-MCp2	158.0(1)
C4-C5	1.463(11)	Diederwinkel	30.8(4)
C4-S1	1.805(9)	Cp1-S1	31.14(4)
C4-Fe1	1.978(7)	Cp2-S1	31.01(4)
C5-Fe1	2.053(7)	Cp1-C11	6.42(5)
S1-Fe1	2.750(8)	Cp1-C15	15.47(5)
Fe1-L	0.315(2)		

Torsionswinkel: C4-MCp1-MCp2-C8 -2.1(6)°

Cp = Fläche des Cyclopentadienrings

MCp = Mittelpunkt des Cyclopentadienrings

L = Verbindungslinie der Cyclopentadienringmittelpunkte

41. Versuch zur Darstellung des Thia[1]zirconocenophandichlorids 131

0.96 g (2.47 mmol) Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)sulfid (**15**) werden in 10 ml *n*-Hexan gelöst und anschließend mit 3.3 ml (4.94 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan versetzt. Es wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende Dilithiumsalz **49** wird in 30 ml abs. Dichlormethan aufgenommen und zu einer Lösung von 0.58 g (2.47 mmol) Zirkoniumtetrachlorid in 40 ml Dichlormethan getropft. Die Reaktionsmischung wird 12 h zum Sieden erhitzt, i. Vak. eingengt und das verbleibende Öl in 10 ml abs. Toluol aufgenommen. Nach Filtration blieben Versuche zur Kristallisation bei -40 °C ohne Erfolg.

42. Versuch zur Darstellung des Thia[1]titanocenophandichlorids 132

Zu einer Lösung von 1.04 g (2.69 mmol) Bis-cyclopentadienyl-sulfid **15** in 20 ml *n*-Hexan werden 0.63 g (5.38 mmol) TMEDA und 3.6 ml (5.38 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird 4 h zum Sieden erhitzt, in 100 ml abs. Tetrahydrofuran aufgenommen und auf -90 °C abgekühlt. Beim Zutropfen von 0.3 ml (2.69 mmol) frisch destilliertem Titantetrachlorid tritt ein Farbumschlag von Gelb zu intensivem Rot auf. Nach langsamem Auftauen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der verbleibende Rückstand wird dreimal mit je 20 ml *n*-Hexan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 0.84 g (81 % d. Th.) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**16**). Die ermittelten spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein³⁹⁾.

43. Versuch zur Darstellung des schwefelverbrückten Bis(titanocendichlorids) **133**

0.96 g (2.47 mmol) Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)sulfid (**15**) werden mit 3.3 ml (4.94 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan versetzt und 4 h am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend tropft man das in 20 ml Tetrahydrofuran aufgenommene Dianion **49** zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von 1.12 g (5.1 mmol) Cyclopentadienyl-titantrichlorid (**110**) in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und erwärmt den Reaktionsansatz langsam auf Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand in 30 ml mit Chlorwasserstoff ges. Chloroform aufgenommen, filtriert und das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Durch Umkristallisation aus Toluol bei -70 °C erhält man 80 mg (13 % d. Th.) Titanocendichlorid (**134**) als rote Kristalle vom Schmp. 289 °C, dessen spektroskopische Daten mit den Literaturangaben übereinstimmen⁹². Chromatographie der Mutterlauge mit *n*-Pentan an Aluminiumoxid B II-III liefert eine gelbe Zone, aus der man nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. 0.41 g (22 % d. Th.) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-7a,7b-dihydro-dicyclopenta[b,d]thiophen (**16**) isoliert. Die chemischen Verschiebungen der Kernresonanzspektren entsprechen den Werten aus Versuch 3.

44. Versuch zur Darstellung des Bis(2-*tert*-butyl-3-trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-sulfids (**137**)

5.0 g (25.7 mmol) 2-*tert*-Butyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadien (**139**) werden mit 17.2 ml (25.7 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan versetzt. Die Mischung wird 2 h nachgerührt und das ausgefallene Lithiumsalz in 70 ml abs. Tetrahydrofuran aufgenommen. Man kühlt die gelbe Reaktionslösung auf -15 °C ab und tropft anschließend eine Lösung von 0.82 ml (12.9 mmol) Schwefeldichlorid in 50 ml Tetrahydrofuran zu. Der Reaktionsansatz wird nach 2 h Rühren mit 100 ml Ether versetzt und mit 50 ml einer ges. wäßrigen Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 30 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der braune Rückstand mit *n*-Hexan an Aluminiumoxid B II-III adsorptiv filtriert. Nach erneutem Einengen

gen i. Vak. wird das verbleibende Öl an desaktiviertem Kieselgel mit *n*-Hexan chromatographiert. Dabei lassen sich zwei gelbe Zonen eluieren.

1. Zone: Nach Entfernen des Laufmittels i. Vak. erhält man 1.60 g (32 % d. Th.) 2-*tert*-Butyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadien (**139**) als hellgelbes Öl zurück.
2. Zone: Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 0.15 g eines orangefarbenen Öls, dessen spektroskopische Daten auf ein Regioisomerengemisch **140** schließen lassen. Versuche, dieses Gemisch durch Destillation oder mit Hilfe chromatographischer Methoden aufzutrennen, blieben bisher ohne Erfolg.

45. Versuch zur Darstellung des Bis(2,4-di-*tert*-butyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadien)sulfids (**143**)

2.0 g (8.0 mmol) 1,3-Di-*tert*-butyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadien (**141**) werden in 40 ml abs. Ethanol gelöst und bei -30 °C zu 5.4 ml (8.0 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan getropft. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung auf 0 °C abgekühlt und mit 25 ml (4.0 mmol) frisch destilliertem Schwefeldichlorid versetzt. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei dieser Temperatur nachgerührt und anschließend i. Vak. eingeengt. Das erhaltene braune Öl wird an Aluminiumoxid B II-III mit *n*-Hexan adsorptiv filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand an desaktiviertem Kieselgel mit *n*-Hexan chromatographiert. Dabei läßt sich eine gelbe Zone eluieren, aus der man nach Einengen i. Vak. ein braunes Öl erhält. Die ¹H-NMR-Daten dieses Rückstands weisen auf ein komplexes Produktgemisch hin; dagegen werden bei der massenspektrometrischen Untersuchung Signale bei *m/z* = 530 und 458 gemessen. Eine Trennung der Produktmischung durch Säulenchromatographie war bisher nicht möglich.

46. Versuch zur Darstellung des Stanna-thia-tetrahydro-s-indacens **147**

Zu 0.89 g (2.3 mmol) Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)sulfid (**15**) in 10 ml abs. *n*-Hexan gelöst werden 3.1 ml (4.6 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird 8 h zum Sieden erhitzt, das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt und der Rückstand in 40 ml wasserfreiem Ether aufgenommen. Anschließend tropft man eine Lösung von 0.51 g (2.3 mmol) Dimethylzinndichlorid in 40 ml abs. Ether zu. Nach 8 h Rühren wird die entstandene Suspension filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats i. Vak. entfernt. Versuche zur Kristallisation aus Ether bei -40 °C blieben ohne Erfolg. Ein Hinweis auf die Bildung des 4-Stanna-8-thia-s-indacens **147** konnte auch bei massenspektrometrischer Untersuchung des öligen Rückstands nicht erhalten werden.

47. Umsetzung des Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)sulfids (**15**) mit Dimethyldioxiran

48 mg (1.24 mmol) Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)sulfid (**15**) werden in 10 ml abs. Dichlormethan gelöst und bei -50 °C mit 3.5 ml (2.63 mmol) einer 0.08 M Dimethyldioxiranlösung in Aceton versetzt. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Bei der Chromatographie des verbleibenden Öls an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ether (5:1) kann eine gelbe Zone eluiert werden. Abdestillieren der Lösungsmittel liefert 0.42 mg (81 % d. Th.) des Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)sulfons (**102**) als Tautomerengemisch.

C ₂₆ H ₄₂ O ₂ S (418.68)	Ber.	C 74.59	H 10.11
	Gef.	C 74.86	H 10.51

MS (70 eV): m/z (%) = 418 (3) [M⁺], 362 (6), 354 (8), 135 (31), 121 (28), 57 (100) [C₄H₉⁺].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2962 (C-H), 2868, 1477, 1364 (SO₂), 1302, 1290, 1147 (SO₂), 1028, 678 cm⁻¹.

300 MHz ¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.98 (s, 9H, tBu)
 1.11 (s, 9H, tBu)
 1.19 (s, 9H, tBu)
 1.26 (s, 18H, 2-tBu)
 1.27 (s, 9H, tBu)
 2.78 (s, 1H)
 3.24 (s, 1H)
 3.41 (s, 1H)
 5.81 (s, 1H)
 6.27 (s, 1H)
 6.32 (s, 1H).

UV (*n*-Hexan): λ_{max} = 272, 302 nm.

48. Versuch zur Darstellung des Thia[1]ferrocenophandioxids 148

Unter Stickstoff werden 1.56 g (3.73 mmol) Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)sulfon (**102**) in 40 ml abs. *n*-Hexan gelöst. Die Lösung wird auf -60 °C abgekühlt, mit 5.0 ml (7.50 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan und 0.87 g (7.45 mmol) wasserfreiem TMEDA versetzt. Anschließend erwärmt man die Reaktionsmischung 4 h auf 40 °C. Das Dianion **103** wird in 80 ml abs. Tetrahydrofuran aufgenommen auf -90 °C abgekühlt und mit 0.47 g (3.75 mmol) wasserfreiem Eisen(II)chlorid versetzt. Nach Auftauen des Reaktionsansatzes auf Raumtemperatur zeigte die dünnschichtchromatographische Untersuchung keine Produktzone. Auch ein Erhitzen der Reaktionsmischung zum Sieden zeigte keine Veränderung des Dünnschichtchromatogramms. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. lieferte ein Massenspektrum des Rückstands ebenso keinen Hinweis auf die Bildung des gewünschten Produkts.

49. Versuch zur Darstellung des Thia[1]zirconocenophandioxids **149**

0.53 g (1.25 mmol) Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)sulfon (**102**) werden in 50 ml abs. Ether gelöst und bei -80 °C mit 0.29 g (2.50 mmol) TMEDA und 2.1 ml (2.51 mmol) einer 1.2 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan versetzt. Danach erhitzt man die Reaktionsmischung für 4 h auf 80 °C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das zurückbleibende Dianion **103** in 50 ml abs. Dichlormethan aufgenommen. Anschließend wird eine Lösung von 0.30 g (1.29 mmol) Zirconiumtetrachlorid in 50 ml Dichlormethan zugesetzt. Der Reaktionsansatz wird 8 h zum Sieden erhitzt und dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. ¹H-NMR-spektroskopische sowie dünnschichtchromatographische Untersuchungen des öligen Rückstands lieferten keinen Hinweis auf die Bildung des erwarteten Komplexes **149**.

50. Darstellung des *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophanoxids (**150**)

Zu einer Lösung von 52 mg (0.12 mmol) *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophan (**128**) in 50 ml abs. Dichlormethan werden bei -50 °C 1.6 ml (0.12 mmol) einer 0.08 M Dimethyldioxiranlösung in Aceton zugesetzt. Der Reaktionsansatz wird innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend i. Vak. eingeeengt. Das zurückbleibende rote Öl wird unter Stickstoff an Aluminiumoxid B II-III mit einem Lösungsmittelgemisch *n*-Pentan/Ether (9:1) chromatographiert. Man eluiert eine rosafarbene Zone, aus der man nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. 53 mg (97 % d. Th.) des *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophanoxids (**150**) als rote Kristalle vom Zers.-P. 138-140 °C erhält. Trotz mehrfacher Chromatographie konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

MS (70 eV): m/z (%) = 441 (6) [$M^+ - O$], 384 (8) [$M^+ - O_2, -C_4H_9$], 299 (11),
272 (11), 57 (100) [$C_4H_9^+$], 41 (61).

MS (FD, 12 mA): m/z = 456 [M^+].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2959 (C-H), 1481, 1460, 1363, 1086 (SO), 805, 690, 497 cm^{-1} .

300 MHz ^1H -NMR (C_6D_6):

δ = 1.13 (s, 9H, tBu)
 1.18 (s, 9H, tBu)
 1.22 (s, 9H, tBu)
 1.60 (s, 9H, tBu)
 4.16 (d, J=1.6 Hz, 1H)
 4.30 (d, J=1.6 Hz, 1H)
 4.43 (d, J=1.6 Hz, 1H)
 5.63 (d, J=1.6 Hz, 1H).

75.47 MHz ^{13}C -NMR (C_6D_6):

δ = 24.12 (ipso C)
 27.13 (ipso C)
 29.98 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 30.43 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 32.16 (2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 33.19 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 33.47 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 33.57 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 33.88 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 66.50 (C-H)
 71.41 (C-H)
 75.02 (C-H)
 77.14 (C-H)
 103.90 (quart. olefin. C)
 106.91 (quart. olefin. C)
 110.70 (quart. olefin. C)
 110.77 (quart. olefin. C).

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 324 sh, 496 nm.

51. Darstellung des *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophandioxids (148)

58 mg (0.13 mmol) *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophan (**128**) werden in 5 ml Dichlormethan gelöst. Die rote Lösung wird anschließend auf -60 °C abgekühlt und mit 4.2 ml (0.28 mmol) einer 0.07 M Dimethyldioxiranlösung in Aceton versetzt. Innerhalb von 2 h läßt man auf -20 °C auftauen und entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. Zurück bleibt ein rotbraunes Öl, welches an Aluminiumoxid B II-III mit *n*-Pentan/Ether (9:1) chromatographiert wird. Es läßt sich eine rote Zone eluieren, aus der man nach Abdestillieren der Lösungsmittel i. Vak. und Umkristallisieren bei -30 °C aus *n*-Pentan 16 mg (26 % d. Th.) *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophandioxid (**148**) als rote Kristalle vom Schmp. 161-164 °C erhält.

C₂₆H₄₀FeO₂S (472.52)

Ber.	C 66.09	H 8.53
Gef.	C 66.19	H 8.86

MS (70 eV): m/z (%) = 472 (38) [M⁺], 149 (22), 57 (100) [C₄H₉⁺], 41 (50).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 (C-H), 2869, 1485, 1463, 1331 (SO₂), 1323, 1157 (SO₂), 734, 522 cm⁻¹.

300 MHz ¹H-NMR (C₆D₆):

δ = 1.11 (s, 18H, 2,2'- oder 4,4'-tBu)
 1.43 (s, 18H, 2,2'- oder 4,4'-tBu)
 4.42 (d, J=1.7 Hz, 2H, 3,3'- oder 5,5'-H)
 5.00 (d, J=1.7 Hz, 2H, 3,3'- oder 5,5'-H).

75.47 MHz ¹³C-NMR (C₆D₆):

δ = 30.09 (C(CH₃)₃)
 31.94 (C(CH₃)₃)
 33.27 (C(CH₃)₃)
 33.61 (C(CH₃)₃)

41.36 (ipso C)
 71.77 (C-3,3' oder C-5,5')
 78.66 (C-3,3' oder C-5,5')
 105.96 (quart. olefin. C)
 109.69 (quart. olefin. C).

UV (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 273 \text{ sh (2410)}, 320 \text{ sh (596)}, 484 \text{ (541) nm.}$

52. Versuch zur Protonierung des *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophans (**128**)

In einem NMR-Meßröhrchen werden 20 mg (0.05 mmol) *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophan (**128**) eingewogen und in 0.8 ml [D₂]Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird mit 0.05 ml (0.65 mmol) Trifluoressigsäure versetzt. Dabei findet ein Farbumschlag der zunächst roten Reaktionslösung nach Gelb statt. Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten weisen auf das S-Protonierungsprodukt **152** hin.

300 MHz ¹H-NMR (CD₂Cl₂):

$\delta =$ 1.00 (s, 9H, tBu)
 1.24 (s, 9H, tBu)
 1.34 (s, 9H, tBu)
 1.43 (s, 9H, tBu)
 3.40 (s, 1H)
 5.33 (s, 2H)
 6.50 (s, 1H)
 8.28 (s, 1H).

UV (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max} = 357, 390, 404, 475 \text{ nm.}$

Zutropfen von Basen wie z. B. Triethylamin oder wäßriger Natriumhydroxidlösung zu der gelben Lösung führte zu braunen Zersetzungsprodukten, die sich als Öl absetzten.

Eine Bildung des *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophans (**128**) konnte im Dünnschichtchromatogramm nicht beobachtet werden. Die Wiederholung des Versuchs bei -60 °C unter Schutzgasatmosphäre führte zum gleichen Ergebnis.

53. Versuch zur Protonierung des *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophanoxids (**150**)

10 mg (0.02 mmol) *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophanoxid (**150**) werden in einem NMR-Meßröhrchen vorgelegt und in 1 ml [D₂]Dichlormethan gelöst. Die Zugabe von 1 Tropfen Trifluoressigsäure zeigt keine Farbänderung der roten Lösung. Das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung wies jedoch auf ein Produktgemisch hin, das nicht näher identifiziert werden konnte. Die Durchführung des Experiments bei -50 °C führte zum gleichen Ergebnis.

54. Versuch zur Protonierung des *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophandioxids (**148**)

In ein NMR-Meßröhrchen werden 20 mg (0.04 mmol) des *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophandioxids (**148**) eingewogen und in 0.8 ml [D₂]Dichlormethan gelöst. Anschließend wird ein Tropfen Trifluoressigsäure zugesetzt. Dabei wird kein Farbumschlag der roten Reaktionslösung beobachtet. Das UV-Spektrum ist mit dem des eingesetzten *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophandioxids (**148**) identisch. Das ¹H-NMR-Spektrum wies dagegen auf ein Produktgemisch hin, das nicht weiter charakterisiert werden konnte.

55. Versuch zur S-Alkylierung des *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophans (**128**)

30 mg (0.07 mmol) *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophan (**128**) werden in 10 ml abs. Dichlormethan gelöst. Die rote Lösung wird anschließend mit 0.03 g (0.21 mmol) Methyljodid versetzt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung für 10 h zum Sieden erhitzt und dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das ¹H-NMR-Spektrum des öligen Rückstands wies auf ein Produktgemisch hin. Die Durchführung des Experiments mit anderen Alkylierungsreagenzien wie z. B. Methyltriflat und Trimethyloxonium-tetrafluoroborat führte zu keinem einheitlichen Produkt. Die massenspektrometrische Untersuchung der öligen Rückstände lieferte ebenfalls keinen Hinweis auf die Bildung eines Alkylierungsprodukts.

56. Versuche zur Ringöffnungspolymerisation des *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophans (**128**)

a) Jeweils 50 mg (0.11 mmol) *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophan (**128**) werden in Substanz vorgelegt und 30 min auf 130, 150, 170 und 190 °C erhitzt. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung der Rückstände zeigte dabei die allmähliche, bei hohen Temperaturen (170 und 190 °C) rasche Zersetzung des Edukts. Die Massenspektren der Thermolyserückstände lieferten keinen Hinweis auf die Bildung von Polymer **157**.

b) Eine Lösung von 43 mg (0.10 mmol) *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophan (**128**) in 3 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird mit wenigen Tropfen einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von wenigen Tropfen Wasser setzten sich keinerlei Oligomere des Typs **157** ab. Das Dünnschichtchromatogramm der Reaktionslösung zeigte Thia[1]ferrocenophan **128**.

c) 44 mg (0.11 mmol) *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophan (**128**) werden in 3 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst und in Anwesenheit katalytischer Mengen Palladium-dichlorid 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Ein Präzipitat des Polymers **157** konnte nicht isoliert werden.

57. DSC-Messung des *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophans (128**)**

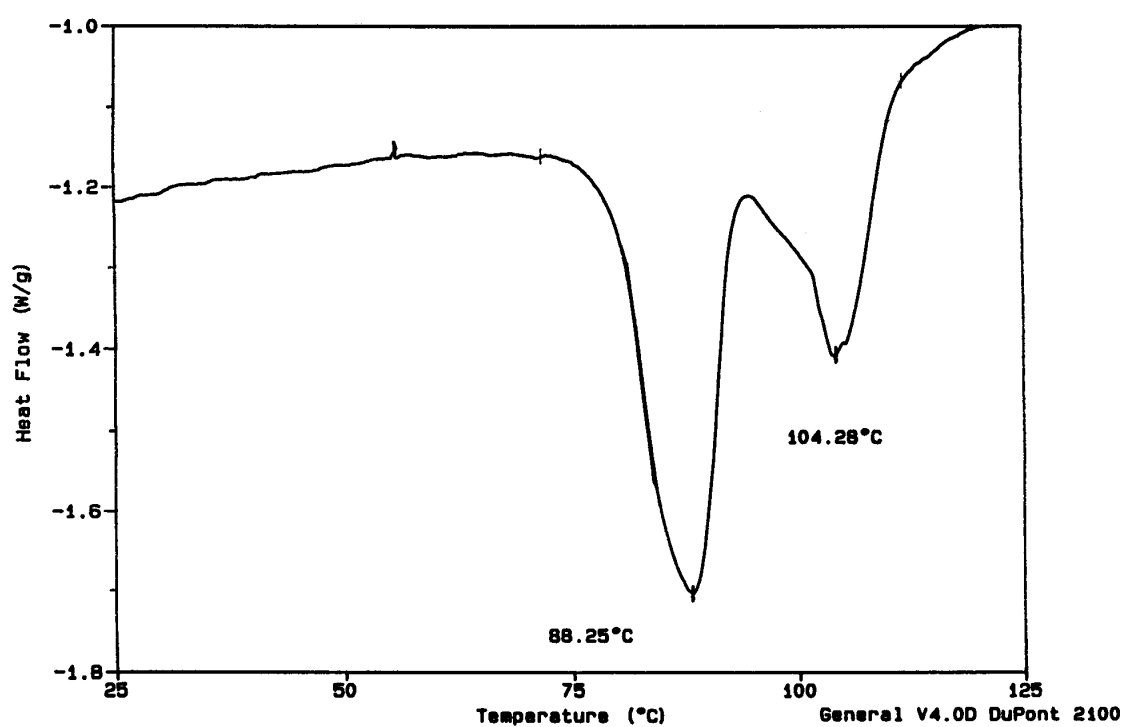


Abb. 15: DSC-Spektrum des Thia[1]ferrocenophans **128** (2.8 mg, Heizgeschwindigkeit 10 °C/min).

58. Versuch zur Ringöffnungspolymerisation des *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophanoxids (**150**)

20 mg (0.04 mmol) *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophanoxid (**150**) werden in 2 ml Toluol gelöst. Anschließend wird die rote Lösung mit katalytischen Mengen Platindichlorid versetzt und 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Dabei setzt sich kein Präzipitat ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und kernresonanzspektroskopischer Untersuchung des Rückstands konnte kein Hinweis auf das erwartete Polymer erhalten werden. Das Massenspektrum wies lediglich Signale des Edukts auf, jedoch keine für höhermolekulare Produkte.

59. Versuche zur Ringöffnungspolymerisation des *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophandioxids (**148**)

a) Jeweils 50 mg (0.11 mmol) *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophandioxid (**148**) werden in einem Kolben vorgelegt und auf 170, 190 und 200 °C erhitzt. Die dünn-schichtchromatographische Untersuchung zeigt dabei das allmähliche Verschwinden des Edukts. Weder die ¹H-NMR-Spektren noch die Massenspektren der Rückstände lieferten einen Hinweis auf die Bildung von Polymer **158**.

b) Zu einer Lösung von 32 mg (0.07 mmol) *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]-ferrocenophandioxid (**148**) in 2 ml abs. Tetrahydrofuran werden wenige Tropfen einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend 3 d bei Raumtemperatur gerührt und dann mit geringen Mengen Wasser hydrolysiert. Die massenspektrometrische Untersuchung des zähen Öls zeigte keine höhermolekularen Produkte.

c) 20 mg (0.04 mmol) *rac*-2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl-thia[1]ferrocenophandioxid (**148**) werden in 2 ml Toluol gelöst und mit katalytischen Mengen Palladiumdichlorid versetzt. Nach Rühren des Reaktionansatzes für 2 d, Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und ¹H-

NMR-spektroskopischer Untersuchung des öligen Rückstands konnte eine Bildung des Polymers **158** nicht nachgewiesen werden.

60. Darstellung des 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,7a-dihydro-dicyclopenta[b,e]1,4-dithiins (**159**)

Zu einer Lösung von 1.50 g (3.89 mmol) Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)sulfid (**15**) in 30 ml wasserfreiem *n*-Hexan werden unter Stickstoff 5.2 ml (7.80 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan zugetropft. Der Reaktionsansatz wird 4 h zum Sieden erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran versetzt. Der gelben Reaktionsmischung werden bei 0 °C innerhalb von 0.5 h 0.25 ml (3.89 mmol) Schwefeldichlorid in 30 ml abs. *n*-Hexan zugesetzt. Nach beendeter Zugabe rührt man 2 h bei Raumtemperatur, hydrolysiert anschließend mit 100 ml einer ges. wässrigen Ammoniumchloridlösung und extrahiert die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es verbleibt ein dunkles Öl, das an desaktiviertem Kieselgel mit *n*-Hexan chromatographiert wird. Dabei lassen sich drei gelbe Zonen eluieren.

1. Zone: Nach Entfernen des Laufmittels erhält man 0.54 g (36 % d. Th.) Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)sulfid (**15**) als farblose Kristalle vom Schmp. 116 °C zurück.
2. Zone: Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus entgastem *n*-Hexan erhält man bei -30 °C 0.02 g (1 % d. Th.) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,7a-dihydro-dicyclopenta[b,e]1,4-dithiin (**159**) als Tautomerengemisch vom Zers.-P. 155 °C. Aufgrund der Instabilität dieses Dithiins **159** in organischen Lösungsmitteln konnte kein quantitatives Elektronenspektrum aufgenommen werden.

C₂₆H₄₀S₂ (416.73)

Ber.	C 74.94	H 9.67
Gef.	C 74.77	H 9.99

MS (70 eV): m/z (%) = 416 (100) [M⁺], 359 (53) [M⁺-tBu], 303 (28) [M⁺-2tBu], 57 (36) [C₄H₉⁺].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2957 (C-H), 2871, 1602, 1523, 1473, 1462, 1393, 1365, 1282, 1236, 1180, 910 cm⁻¹.

300 MHz ¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.03 (s, tBu)
 1.26 (s, 2tBu)
 1.28 (s, 2tBu)
 1.29 (s, 3tBu)
 2.81 (s, 1H)
 3.10 (s, 4H)
 3.30 (d, J₁=0.73 Hz, 2H)
 5.94 (d, J₂=1.58 Hz, 1H).

UV (*n*-Hexan): λ_{\max} = 231, 282, 326 nm.

3. Zone: Man erhält nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. 0.09 g (5 % d. Th.) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3a,7a-dihydro-3a,7a-epithio-dicyclopenta[b,e]-1,4-dithiin (**163**) als gelbe Kristalle vom Schmp. 188 °C. Die ermittelten spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein³⁹⁾.

61. Darstellung des Bis(2,4-di-*tert*-butyl-1,3-cyclopentadien-1-yl)disulfids (**160**)

Zu 7.5 ml (11.24 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan werden unter Schutzgasatmosphäre 2.0 g (11.24 mmol) Di-*tert*-butylcyclopentadien (**46**) getropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung 4 h zum Sieden erhitzt, anschlie-

ßend auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 50 ml wasserfreiem Dimethoxyethan versetzt. Nach Abkühlen der gelben Reaktionsmischung auf -15 °C wird eine Lösung von 0.45 ml (5.62 mmol) frisch destilliertem Dischwefeldichlorid in 40 ml abs. *n*-Hexan langsam zugetropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur erfolgt die Hydrolyse der Reaktionsmischung mit 50 ml einer ges. wäßrigen Ammoniumchloridlösung. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml einer ges. wäßrigen Kochsalzlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das verbleibende orangefarbene Öl wird an Kieselgel mit *n*-Hexan chromatographiert. Dabei lassen sich drei Zonen eluieren.

1. Zone: Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 0.67 g (33 % d. Th.) Di-*tert*-butylcyclopentadien (**46**) als gelbes Öl zurück.
2. Zone: Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 0.94 g (40 % d. Th.) Bis(2,4-di-*tert*-butyl-1,3-cyclopentadien-1-yl)disulfid (**160**). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein¹¹⁷⁾.
3. Zone: Einengen des Eluats i. Vak. liefert 0.1 g eines gelben Öls, dessen ¹H-NMR-Spektrum auf ein Produktgemisch hinweist und das chromatographisch nicht weiter aufgetrennt werden konnte. Das Massenspektrum des öligen Rückstands zeigt Signale bei $m/z = 542$ und 480 .

62. Versuch zur Darstellung der zwei- bzw. dreifach-disulfidverbrückten Di-*tert*-butylcyclopentadiene **167** und **168**

18.7 ml (28.1 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan werden unter Schutzgas vorgelegt und 5.0 g (28.1 mmol) Di-*tert*-butylcyclopentadien (**46**) zugetropft. Anschließend wird 4 h zum Sieden erhitzt. Die zähe Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und in 100 ml wasserfreiem Dimethoxyethan aufgenommen. Nach Abkühlen auf -15 °C wird eine Lösung von 2.26 ml (28.1 mmol) Dischwefeldichlorid in

60 ml wasserfreiem *n*-Hexan zugetropft. Der braune Reaktionsansatz wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt und daraufhin mit 100 ml einer ges. wäßrigen Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml einer ges. wäßrigen Kochsalzlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das verbleibende braune Öl wird an Kieselgel mit *n*-Hexan chromatographiert, wobei sich eine gelbe Zone eluieren läßt. Aus dem Eluat erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. ein orangefarbenes Öl, dessen ^1H -NMR-Spektrum auf ein Produktgemisch hinweist. Das Massenspektrum zeigt neben dem erwarteten Signal des zweifach disulfidverbrückten Cyclopentadiens **167** ($M^+ = 480$) den Molekülmassenpeak von **168** ($M^+ = 542$). Eine Auftrennung der Produktmischung durch Säulenchromatographie war nicht möglich. Die Durchführung des Versuchs mit einem molaren Verhältnis des Di-*tert*-butylcyclopentadiens (**46**) zu Dischwefeldichlorid von 1:2 führte zum gleichen Ergebnis.

63. Versuch zur Darstellung des Dithio[2]ferrocenophans **169**

2.02 g (4.82 mmol) Bis(2,4-di-*tert*-butyl-1,3-cyclopentadien-1-yl)disulfid (**160**) werden in 50 ml abs. *n*-Hexan gelöst. Die gelbe Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und zu 6.5 ml (9.65 mmol) einer 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan getropft. Die Reaktionsmischung wird 4 h bei dieser Temperatur gerührt, anschließend in 100 ml abs. Tetrahydrofuran aufgenommen und bei -90 °C mit 0.61 g (4.82 mmol) wasserfreiem Eisen(II)chlorid versetzt. Der Reaktionsansatz wird innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die Dünnschichtchromatogramme der gelben Reaktionslösung zeigten keine Produktzone. Auf eine Aufarbeitung wurde daher verzichtet.

64. Versuch zur Komplexierung des Bis(2,4-di-*tert*-butyl-5-trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien-1-yl)disulfids (170) mit Eisen(II)chlorid

Unter Stickstoff werden 0.65 g (1.15 mmol) Bis(2,4-di-*tert*-butyl-5-trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien-1-yl)disulfid (**170**) in 20 ml abs. Dichlormethan gelöst und mit 0.15 g (1.15 mmol) Eisen(II)chlorid versetzt. Die Reaktionsmischung wird 12 h am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung zeigt eine stete Zersetzung des Edukts. Nach Filtration, Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Chromatographie des verbleibenden Öls an Kieselgel mit *n*-Hexan erhält man 0.26 g (59 % d. Th.) Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)disulfid (**160**). Neue definierte Verbindungen waren nicht nachzuweisen.

65. Versuch zur Komplexierung des Bis(2,4-di-*tert*-butyl-5-trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien-1-yl)disulfids (170) mit Zirconiumtetrachlorid

Zu einer Lösung von 0.27 g (1.15 mmol) Zirconiumtetrachlorid in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan werden 0.65 g (1.15 mmol) Bis(2,4-di-*tert*-butyl-5-trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien-1-yl)disulfid (**170**) in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan unter intensivem Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 2 d zum Sieden erhitzt. Dabei zeigen die Dünnschichtchromatogramme zwar die allmähliche Abnahme des Edukts, nach Filtration und Einengen des Reaktionsansatzes i. Vak. blieben jedoch Versuche zur Kristallisation aus Toluol bei -40 °C erfolglos. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. lieferte die massenspektrometrische Untersuchung keinen Hinweis auf das erwartete disulfidverbrückte Zirconocenophan **171**. Durch chromatographische Aufarbeitung des Rückstands mit *n*-Hexan an Aluminiumoxid B II-III konnten 0.28 g (43 % d. Th.) des Edukts zurückgewonnen werden.

Literaturverzeichnis

- 1) F.A. Kekulé, *Ann. Chem. Pharm.* **1866**, CXXXVII, 129-196; F.A. Kekulé, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 362-365.
- 2) P.J. Garrat, *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**; G. Maier, *Chem. Unserer Zeit* **1975**, 9, 131-141; D. Kolb, *J. Chem. Educ.* **1979**, 56, 334-337; Z. Zhou, R.G. Parr, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 4843-4846; R.H. Mitchell, N.A. Khalifa, T.W. Dingle, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6696-6697; V.V. Kane, W.H. deWolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1994**, 50, 4575-4622; S. Behrens, A.M. Köster, K. Jug, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2546-2551.
- 3) A.R. Katritzky, R. Taylor, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1990**, 47, 87-137; A.R. Katritzky, M. Karelson, N. Malhotra, *Heterocycles* **1991**, 32, 127-161; V.I. Minkin, M.N. Glukhovtsev, B.Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity: Electronic and Structural Aspects*, Wiley, New York, **1994**; P.v.R. Schleyer, P.K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuß, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 332-335; P.v.R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N.J.R. vanEikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6314-6318; T.K. Zywietz, H. Jiao, P.v.R. Schleyer, A. deMeijere, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3417-3422.
- 4) P.v.R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 209-218.
- 5) E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, 70, 204-286; *ibid.* **1932**, 76, 628-648; *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1937**, 43, 752-788; *ibid.* **1937**, 43, 827-849; *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Berlin, **1938**; H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung* (Hrsg.: E. Heilbronner), 2. Aufl., Bd. 1-3, Verlag Chemie, Weinheim, **1978**.
- 6) A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Chemists*, 1. Aufl., John Wiley, New York, **1961**.
- 7) M.J.S. Dewar, *Adv. Chem. Phys.* **1965**, 8, 65-131; *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1969**.
- 8) R. Breslow, *Chem. Eng. News* **1965**, 43, 90-99; R. Breslow, J. Brown, J. Gajewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4383-4390; R. Breslow, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 573-578; *Pure Appl. Chem.* **1971**, 28, 111-130; *Acc. Chem. Res.* **1973**, 6, 393-398.
- 9) E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 28, 355-377; F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 81-91; *Chimia* **1974**, 28, 163-172; S. Masamune, N. Derby, *ibid.* **1972**, 5, 272-281; E. Vogel, H.M. Dreger, P. Hebel, J. Lex, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 943-944; M. Nagagawa, *ibid.* **1979**, 91, 215-226; V. Boekelheide, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 2746-2749; D. Lloyd, *Non-Benzenoid Conjugated Carbocyclic Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.

- 10) J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 68-71; W.v.E. Doering, L.H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3203-3206; T.J. Katz, *ibid.* **1960**, 82, 3784-3789; T.J. Katz, P.J. Garrett, *ibid.* **1963**, 85, 2852-2853; *ibid.* **1964**, 86, 5194-5002; A.W. Krebs, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 10-22; R. Breslow, T.J. Groves, G. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5048; R. Breslow, M. Oda, *ibid.* **1972**, 94, 4787-4788; E.A. LaLancette, R.E. Benson, *ibid.* **1963**, 85, 2853-2854; *ibid.* **1965**, 87, 1941-1946; H.E. Simmons, D.B. Chesnut, E.A. LaLancette, *ibid.* **1965**, 87, 982-985.
- 11) I. Murata, M. Okazaki, T. Nakazawa, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 623-624; C.F. Wilcox, J.P. Uetrecht, K.K. Grohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2532-2533; O. Hara, K. Yamamoto, I. Murata, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2431-2434.
- 12) K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke, R. Kaiser, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 362-364; K. Hafner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, 28, 222-226.
- 13) H.J. Dauben, D.J. Bertelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4659-4660; E. Vogel, H. Königshofen, J. Wassen, K. Müllen, J.F.M. Oth, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 777-778; E. Vogel, D. Kerimis, N.T. Allison, R. Zellerhoff, J. Wassen, *ibid.* **1979**, 91, 579-581.
- 14) E. Heilbronner, *Nonbenzenoid Aromatic Compounds*, Interscience Publishers, New York, **1959**; K. Hafner, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 419-430.
- 15) K. Hafner, J. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* **1959**, 624, 37-47; K. Hafner, K.F. Bangert, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 650, 98-115; K. Hafner, K.P. Meinhardt, W. Richarz, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 235-236; K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 28, 153-180.
- 16) K. Hafner, G. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 672, 194-214; H. Diehl, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1976**.
- 17) K. Hafner, K.H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm, K.H. Vöpel, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 35-46; E. Sturm, K. Hafner, *ibid.* **1964**, 76, 862-863; E. Sturm, *Dissertation*, Universität München, **1963**; K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 939-956.
- 18) H.-P. Krimmer, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1983**.
- 19) T.J. Katz, J. Schulmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3169-3170; T.J. Katz, V. Balogh, J. Schulmann, *ibid.* **1968**, 90, 734-739.
- 20) W. Gerhartz, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1973**.
- 21) A. Toyota, T. Nakajima, *Tetrahedron* **1981**, 37, 2575-2579.
- 22) A.G. Anastassiou, G.W. Griffin, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 3441-3448; P.E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 2344-2348; *ibid.* **1962**, 84, 2454-2455.

- 23) H.-J. Bister, H. Butenschön, *Synlett* **1992**, 22-24.
- 24) K. Hafner, B. Stohwasser, H.-P. Krimmer, S. Fischer, M.C. Böhm, H.J. Lindner, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 646-648.
- 25) B. Stohwasser, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1988**.
- 26) K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 531-540.
- 27) C. Glidewell, D. Lloyd, *Tetrahedron* **1984**, 40, 4455-4472.
- 28) A. Toyota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48, 1152-1156.
- 29) M.J.S. Dewar, N. Trinjastic, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2129-2132.
- 30) E. Matzner, *Dissertation*, Yale University, **1958**; W.v.E. Doering, *Theoretical Organic Chemistry*, Papers Kekulé-Symposium, London **1958**, 35-48; W.B. DeMore, H.O. Pritchard, N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 5874-5879; K.V. Scherer, Jr., *ibid.* **1963**, 85, 1550-1551.
- 31) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 552-553; K. Hafner, H.U. Süss, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 626-628.
- 32) K. Hafner, G.F. Thiele, C. Mink, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1213-1215.
- 33) G.F. Thiele, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1988**.
- 34) V. Sturm, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1986**.
- 35) R. Brand, H.-P. Krimmer, H.-J. Lindner, V. Sturm, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 5131-5134; R. Brand, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1983**.
- 36) B.T. Murphey, *Dissertation*, University of Washington, Seattle, **1966**.
- 37) N. Nimmerfroh, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1989**.
- 38) P. Gillich, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1991**.
- 39) J. Reußwig, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1992**.
- 40) R. Boese, B.W. Rolman, K.P.C. Vollhardt, *Organometallics* **1986**, 5, 582-584; M.D. Rausch, W.C. Spink, D.G. Conway, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 383, 227-252; C.G. Atwood, W.E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5310-5311; P. Jutzi, J. Schnittger, M.B. Hursthouse, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1693-1697; P.A. McGovern, K.P.C. Vollhardt, *Synlett.* **1990**, 493-500.

- 41) W.A. Herrmann, D. Andrejewski, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 319, 183-195; A. Cassens, P. Eilbracht, A. Nazzal, W. Prössdorf, U.T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6367-6372; U.T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 700-716; G. Marr, B.W. Rochett, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 305, 199-331; K.D. Plitzko, B. Rapko, B. Gollas, G. Wehrle, V. Boekelheide, J. Dannheim, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 556-6564; P. Jutzi, U. Siemeling, B. Neumann, H.G. Stammer, M.B. Husthouse, *Organometallics* **1992**, 11, 1328-1333; B. Oelckers, I. Chavez, J.M. Manriquez, *Organometallics* **1993**, 12, 3396-3397.
- 42) M. Rosenblum, *Organometallics* **1988**, 7, 1253-1259; H. Atzkern, B. Huber, F.H. Köhler, G. Müller, R. Müller, *Organometallics* **1991**, 10, 238-244; M. Herberold, H.D. Brender, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 413, 65-70.
- 43) J.Y. Becker, J. Bernstein, S. Bittner, S.S. Shaik, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 467-472; D. Obendorf, H. Schottenberger, C. Rieken, *Organometallics* **1991**, 10, 1293-1297.
- 44) Ed.: W. Kaminsky, H. Spinn, *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerisation*, Springer Verlag, **1988**; Ed.: R.P. Quirk, *Transition Metal Catalyzed Polymerisation, Ziegler-Natta and Metathesis Polymerisations*, Cambridge University Press, **1988**; R. Mülhaupt, B. Rieger, *Chimia* **1995**, 49, 486-491; A.H. Hoveyda, J.P. Morkin, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1379-1401.
- 45) A.G. Osborne, R.H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, C27-C28; A.G. Osborne, R.H. Whiteley, R.E. Meats, *ibid.* **1980**, 193, 345-357.
- 46) M.S. Wrighton, M.C. Palazzotto, A.B. Bocarsly, J.M. Bolts, A.B. Fischer, L. Nadjó, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7264-7271; A.B. Fischer, J.B. Kinney, R.H. Staley, M.S. Wrighton, *ibid.* **1979**, 101, 6501-6506; W. Finckh, B.-Z. Tang, D. A. Foucher, D.B. Zamble, R. Zimbinski, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, 12, 823-829.
- 47) D. Seyferth, H.P. Withers, Jr., *J. Organomet. Chem.* **1980**, 185, C1-C5; D. Seyferth, H.P. Withers, Jr., *Organometallics* **1982**, 1, 1275-1282.
- 48) J.K. Pudelski, R. Rulkens, D. Gates, A.J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1633-1638.
- 49) D.A. Foucher, B.Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6246-6248; P. Gómez-Elipé, P. M. Macdonald, I. Manners, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 780-783.
- 50) D.A. Foucher, I. Manners, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, 14, 63; D.A. Foucher, M. Edwards, R.A. Burow, A.J. Lough; I. Manners, *Organometallics* **1994**, 13, 4959-4966.
- 51) C.H. Honeyman, D.A. Foucher, F.Y. Dahmen, R. Rulkens, A.J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, 14, 5503-5512.

- 52) I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712-1731.
- 53) R. Rulkens, A.J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1929-1931.
- 54) H.J. Lindner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 55) B. Bierling, K. Kirschke, H. Oberender, *J. Prakt. Chem.* **1972**, *314*, 170-180; T. Baba, K. Nakano, S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Masai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, *2*, 1113-1119.
- 56) J.C. Martin, D.R. Bloch, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 451-459.
- 57) G. Maier, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 491-505; G. Maier, U. Schäfer, W. Sauer, H. Hartan, R. Martusch, J.F.M. Oth, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1837-1840.
- 58) N.S. Simpkins, *Sulphones in Organic Synthesis*, ch. 7 u. 8, S. 273-333, Pergamon Press, Oxford, **1993**.
- 59) R.A. Aitken, I. Gosney, J. Cadogan, *Progr. Heterocycl. Chem.* **1992**, *5*, 1-33.
- 60) J.S. Drage, K.P.C. Vollhardt, *Organometallics* **1982**, *1*, 1545-1547; *ibid.* **1985**, *4*, 389-393.
- 61) R. Riemschneider, *Z. Naturforsch.* **1963**, *18b*, 641-645; E.V. Dehmlow, C. Bollmann, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 457-460.
- 62) F.de Jong, M.J. Janssen, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1645-1648.
- 63) J. Troeger, V. Hornung, *J. Prakt. Chem.* **1899**, *60*, 113-115; D.C.O. Salzar, D.O. Cowan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 227-230.
- 64) J.L. Melles, H.J. Backer, *Rec. Trav. Chim.* **1953**, *72*, 314-328; *ibid.* **1953**, *72*, 491-496.
- 65) R.W. Murray, R. Jeyaraman, M. Krishina Pillay, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 746-748; W. Adam, Y.-Y. Chan, D. Cremer, J. Gauss, D. Scheutzow, M. Schindler, *ibid.* **1987**, *52*, 2800-2803; W. Adam, R. Curci, J.D. Edwards, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 205-211; R.W. Murray, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1187-1201.
- 66) W. Adam, J. Bialas, L. Hadjiarapoglou, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2377.
- 67) B.M. Trost, D.P. Curran, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1287-1290; F.A. Davis, S.G. Lal. H.D. Durst, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5004-5007.
- 68) W. Adam, L. Hadjiarapoglou, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *164*, 45-62.
- 69) Y. Miyahara, T. Inazu, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5955-5958.
- 70) F.S. Guziec, L.J. Sanfilippo, *Tetrahedron* **1988**, *20*, 6241-6285.

- 71) R.A. Aitken, I. Gosney, J.I.G. Cadogan, *Progr. Heterocycl. Chem.* **1992**, 4, 1-32; K. Beck, S. Hunig, *Angew. Chem.* **1986**, 22, 193-194; J. Nakayama, R. Hasemi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5654-5655; D. Mukherjee, L.C. Dunn K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 251-252.
- 72) R.A. Aitken, J.I.G. Cadogan, I. Gosney, B.J. Hamill, L.M. Mc Laughlin, *J. Chem Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1164-1165; C.M. Buchan, J.I.G. Cadogan, I. Gosney, W.J. Henry, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1785-1786; R.A. Aitken, I. Gosney, J.I.G. Cadogan, S.F. Newlands, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1* **1994**, 2301-2308.
- 73) M.S. Raasch, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 2151-2155.
- 74) M.P. Cava, A.A. Deana, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4266-4268.
- 75) M.P. Cava, M.V. Lakshmikantham, M. Behforouz, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 206-209.
- 76) N.J. Foulger, B.J. Wakefield, J.A.H. MacBride, *J. Chem. Soc. (S)* **1977**, 124; A. deMeijere (Ed.), *Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl)*, 4. Auflage, Bd. E17f, S. 734, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**.
- 77) H. Suhr, P. Henne, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1610-1613.
- 78) T.G. Squires, C.G. Venier, B.A. Hodgson, C.W. Chang, F.A. Davis, T.W. Panunto, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2373-2376.
- 79) W.J.M. van Tilborg, R. Plomp, *Chem. Commun.* **1977**, 130-131.
- 80) W.J.M. van Tilborg, R. Plomp, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1977**, 96, 282-286.
- 81) M. Banciu, I. Pogany, D. Mosora, P. Rusu, R. Stanciulescu, M. Dezsö, *Rev. Roumaine Chim.* **1985**, 30, 703-712; M. Banciu, A. Banciu, M. Elian, C. Draghici, N. Palibroda, E. Cioranescu, *Rev. Roumaine Chim.* **1986**, 98, 413-419.
- 82) H. Hopf, Technische Universität Braunschweig, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 83) W.L. Mock, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3666-3672; N.S. Isaacs, A.A.R. Laila, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1976**, 1470-1475.
- 84) H. Klosterziel, H.J. Backer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1952**, 71, 1235-1244; N. Kamigata, K. Hagihara, S. Hashimoto, H. Iizuka, M. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 2325-2326.
- 85) B.P. Stark, A.J. Duke, *Extrusion Reactions*, Pergamon Oxford **1967**.
- 86) A.J. Paine, J. Warkentin, *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 491-505.
- 87) Y.L. Chow, J.N.S. Tam, J.E. Blier, *Chem. Commun.* **1970**, 1604-1605.

- 88) A.G. Sutherland, R.J.K. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3267-3270.
- 89) L.A. Paquette, M.P. Trova, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8197-8201; K. Weinges, W. Kasel, J. Klein, G. Hubertus, H. Irngartinger, U. Huber-Patz, H. Rodewald, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 966-981; K. Weinges, J. Klein, W. Sipos, P. Günther, U. Huber-Patz, H. Rodewald, J. Deuter, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1540-1545; T.-L. Chan, S. Fong, Y. Li, T.-O. Man, C.-D. Poon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1771-1772; A. deMeijere (Ed.), *Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl)*, 4. Auflage, Bd. E17f, S. 738-847, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**.
- 90) K. B. Becker, M.P. Labhart, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 1090-1100.
- 91) R.M. Dodson, A.G. Zielske, *Chem. Commun.* **1965**, 15, 353-354.
- 92) R.M. Dodson, P.P. Schlangen, E.L. Mutsch, *Chem. Commun.* **1965**, 15, 352-353.
- 93) W.D. Klobucar, L.A. Paquette, J.F. Blount, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 4021-4030; L.A. Paquette, J.M. Photis, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4936-4945.
- 94) J.M. Photis, L.A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4715-4717.
- 95) D.S. Kemp, D.R. Buckler, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3647-3651; T.A. Whitney, D.J. Cram, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3964-3966; W.P. Weber, P. Stromquist, T.I. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2595-2598.
- 96) J. Vollhardt, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1990**; R.L. Crumbie, D.D. Ridley, *Aust. J. Chem.* **1981**, 34, 1017-1023; F. Naf, R. Decorzant, S.D. Escher, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 5043-5046.
- 97) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, 3. Aufl., **1990**; P.L. Pauson, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. E 18/1, S. 223, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1986**.
- 98) T.G. Gill, K.R. Mann, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1986-1991.
- 99) K.D. Bierwirth, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1993**.
- 100) J.L. Wardell, *Alkalimetals in Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1982**.
- 101) H. Hopf, J. Dannheim, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 724-725; V.K. Bel'skii, V.M. Ishchenko, B.M. Bulychiev, A.N. Protskii, G.L. Soloveichik, O.G. Ellert, Z.M. Seifulina, Y.V. Rakitin, V.M. Novotortsev, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 96, 123-127; M. Fritz, J. Hiermeier, N. Hertkorn, F.H. Köhler, G. Müller, G. Reber, O. Steigelmann, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1531-1539.

- 102) H. Atzkern, B. Huber, F.H. Köhler, G. Müller, R. Müller, *Organometallics* **1991**, *10*, 238-244.
- 103) M. Schollmeier, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1991**.
- 104) R. King, M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 796-800.
- 105) P.M. Treichel, J.W. Johnson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *88*, 207-214.
- 106) L.A. Paquette, K.J. Moriaty, P. Meunier, B. Gautheron, V. Crocq, *Organometallics* **1988**, *7*, 1873-1875; L.A. Paquette, K.J. Moriaty, P. Meunier, B. Gautheron, C. Sornay, R.D. Rogers, A.L. Rheingold, *ibid.* **1989**, *8*, 2159-2167.
- 107) E.L. Eliel, S.H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**.
- 108) G. Yamamoto, M. Oki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 3686-3690; G. Yamamoto, M. Nakamura, M. Oki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 2592-2596.
- 109) S. Brownstein, J. Dunogues, D. Lindsay, K.U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2073-2078.
- 110) P. Jutzi, J. Schnittger, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 629-623.
- 111) A. Segnitz (Ed.), *Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl)*, 4. Auflage, Bd. E13/9a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**.
- 112) H. Schimanke, R. Gleiter, *Organometallics* **1998**, *3*, 275-277.
- 113) K.P.C. Vollhardt, T.W. Weidmann, *Organometallics* **1984**, *3*, 82-86; K.P.C. Vollhardt, T.W. Weidmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1676-1677.
- 114) E. Schaumann (Ed.), *Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl)*, 4. Auflage, Bd. E9d, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1998**; I. Murata, K. Nakasuji, *Top. Curr. Chem.* **1981**, *97*, 33-70.
- 115) E.W. Neuse, H.J. Rosenberg, *J. Macromol. Sci.* **1970**, *C4*, 110-114.
- 116) J.H. Shin, T. Hascall, G. Parkin, *Organometallics* **1999**, *18*, 6-9.
- 117) G. Thaler, K. Wurst, F. Sladky, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 69-71.
- 118) I.R. Butler, W.R. Cullen, F.W.B. Einstein, S.J. Rettig, A.J. Willis, *Organometallics* **1983**, *2*, 128-135.
- 119) R. Rulkens, D.P. Gates, D. Balaishis, J.K. Pudelski, D.F. McIntosh, A.J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10976-10986.

- 120) H. Braunschweig, R. Dirk, M. Müller, P. Nguyen, R. Resendes, D.P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2433-2435.
- 121) R. Broussier, A. DaRold, B. Gautheron, Y. Dromzee, Y. Jennin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1817-1822; R. Broussier, A. DaRold, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 231-244.
- 122) C.H. Winter, X.-X. Zhou, D.A. Dobbs, M.J. Heeg, *Organometallics* **1991**, *10*, 210-214.
- 123) M. Hüttenhofer, M.H. Prosenc, U. Rief, F. Schaper, H.H. Brintzinger, *Organometallics* **1996**, *15*, 4816-4822; M. Hüttenhofer, F. Schaper, H.H. Brintzinger, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2378-2380.
- 124) C. Degrand, A. Radecki-Sudre, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, 63-72.
- 125) A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, VCH, Weinheim, **1995**.
- 126) I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 857-865; P. Gómez-Elipe, R. Resendes, P.M. Macdonald, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8348-8356.
- 127) J.J. Bishop, A. Davison, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill, J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 241-249.
- 128) C.P. Galloway, T.B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1407-1409.
- 129) D.L. Compton, P.F. Brandt, T.B. Rauchfuss, *Organometallics* **1994**, *13*, 4367-4371.

Lebenslauf

Name:	Andreas Adam
Geburtstag:	27.06.1965
Geburtsort:	Frankfurt/M.
Familienstand:	verheiratet
1971-1975	Karl-von Ibell-Schule in Frankfurt/M.
1975-1981	Leibnitz-Schule in Frankfurt/M.
1981-1984	Fr.-Dessauer-Gymnasium in Frankfurt/M. Abschluß: Abitur
1984-1985	Bundeswehr-Grundwehrdienst
1985-1986	Chemiestudium an der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/M.
1986-1993	Chemiestudium an der Technische Hochschule Darmstadt
1989	Vordiplom
1993	Abschluß: Diplom
1992-1993	Diplomarbeit mit dem Thema: „Synthese und Reaktionen ungesättigter Thiatriquinane“ unter Anleitung von Prof. Dr. K. Hafner
seit 1993	Anfertigung der Dissertation mit dem Thema: „Synthesen und Eigenschaften von Thiatriquinanen und schwefelverbrückten Metallocenophanen“ unter Anleitung von Prof. Dr. K. Hafner
1995-1999	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie

Dipl.-Ing. Andreas Adam

Darmstadt, den 11.09.2000

Moosbergstraße 65

64285 Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.